



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
CAMPUS DIADEMA



Naiara Andrade Herculin

Predição do equilíbrio sólido-líquido para materiais de mudança
de fase utilizando o método UNIFAC-Dortmund

DIADEMA

Setembro de 2020

Naiara Andrade Herculin

Predição do equilíbrio sólido-líquido para materiais de mudança de fase
utilizando o método UNIFAC-Dortmund

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como exigência parcial para
obtenção do grau de Engenharia Química, ao
Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e
Farmacêuticas da Universidade Federal de
São Paulo – Campus Diadema.

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Luciana Yumi Akisawa
Silva

DIADEMA

Outubro de 2020

Dados Internacionais da Catalogação na Publicação (CIP)

Herculin, Naiara

Predição do equilíbrio sólido-líquido para materiais de mudança de fase utilizando o método UNIFAC-Dortmund / Naiara Herculin. – Diadema, 2020.

52 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2020.

Orientadora: LUCIANA YUMI AKISAWA SILVA

1. Materiais de mudança de fase. 2. UNIFAC-Dortmund. 3. Equilíbrio sólido-líquido. I. Título.

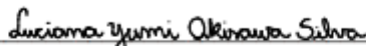
NAIARA ANDRADE HERCULIN

**PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO PARA
MATERIAIS DE MUDANÇA DE FASE UTILIZANDO O
MÉTODO UNIFAC-DORTMUND**

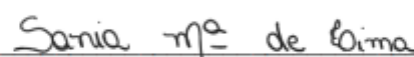
Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como exigência parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química, ao Instituto de
Ciências Ambientais, Químicas e
Farmacêuticas da Universidade Federal
de São Paulo – Campus Diadema.

Aprovado em: 13/10/2020

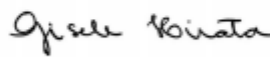
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Luciana Yumi Akisawa Silva
Orientadora



Prof. Dra. Sânia Maria de Lima



Prof. Dra. Gisele Atsuko Medeiros Hirata

Diadema (SP)
2020

Dedico este trabalho aos professores do curso de Engenharia Química por tornarem viva em nós a chama do conhecimento e por nos incentivarem sempre a evoluirmos profissionalmente e pessoalmente. A minha orientadora Prof.^a Dr.^a Luciana Yumi por todo engajamento, disponibilidade e infinita paciência ao explicar e relembrar os conceitos. Sem você e sua admirável organização este trabalho não teria sido possível. O meu carinho e admiração por você será eterno!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço de todo meu coração a todos os professores. Vocês são sem dúvidas os melhores professores que nós poderíamos ter tido. Saibam que vocês nos ensinam muito além dos conteúdos das disciplinas. São nossos primeiros modelos e inspirações de profissionalismo e dedicação. A entrega a educação de maneira tão genuína, o tempo e o carinho para conosco serão para sempre nossos motivos de eterna gratidão. Compartilhar é sempre uma ação incrível, vocês foram além e se dispuseram a compartilhar conosco uma das coisas que é nossa para sempre o conhecimento.

Agradeço muito a todos os colaboradores da UNIFESP sem vocês para zelarem pela organização, prepararem nossos laboratórios, ajudarem nos equipamentos durante a iniciação científica. Sem dúvidas não teríamos aprendido tanto. Vocês também foram essenciais para a construção do nosso conhecimento e a materialização do nosso sonho. Muito obrigada!

Sonho esse que ganha muito mais forças quando é sonhado junto. Agradeço a todos os amigos que fiz durante os estudos na universidade. Todo tipo de troca interpessoal traz consigo muito aprendizado. Vocês compartilharam comigo suas próprias vivências, histórias e o que novamente de mais precioso poderiam compartilhar comigo: conhecimento. Nós todos conhecemos uns aos outros como seres humanos que sentem, que choram e que precisam as vezes ser ouvidos. Apresentamos, muitas vezes sem perceber, nossas maiores vulnerabilidades. Sejam durante os intervalos quando falávamos sobre nossos medos, angústias e sonhos. A vulnerabilidade nos uniu como seres humanos e devido a isto fomos capazes de juntos atingir nossos sonhos.

Agradeço a Deus por ter me ajudado tanto durante esses anos a não me esquecer do meu maior sonho que era me formar em Engenharia Química na universidade que eu sempre admirei muito por todo engajamento no desenvolvimento e estudo das ciências em prol da sociedade e dos indivíduos. Sem Ele para me fortalecer quando eu achava que não seria mais possível de fato eu não teria conseguido.

RESUMO

A estocagem de energia térmica é uma tecnologia utilizada para melhorar a eficiência térmica de muitos processos industriais e aplicações residenciais, tais como o armazenamento de energia solar, isolamento térmico na construção civil, desenvolvimento de tecidos termorreguladores. A energia térmica pode ser estocada em materiais de mudança de fase (PCMs – “Phase Change Materials”), estes materiais possuem a capacidade de estocar grande quantidade de energia durante a mudança de estado físico a temperatura constante. Entre os vários tipos de PCMs destacam-se aqueles que apresentam a transição sólido-líquido com ponto eutético, uma vez que a vantagem deste tipo de PCM é fornecer a temperatura de transição desejada por meio da combinação de diferentes componentes. Por isso, o conhecimento do equilíbrio sólido-líquido é muito importante no desenvolvimento de misturas que atuem como PCMs eutéticos. Este trabalho teve como objetivo prever o equilíbrio sólido-líquido de misturas que possam ser utilizadas com PCMs por meio do método UNIFAC-Dortmund. Sendo assim este modelo representou adequadamente os dados do equilíbrio sólido-líquido para a grande maioria dos sistemas estudados, bem como, a predição do ponto eutético. O resultado do desvio relativo médio entre os dados experimentais do equilíbrio sólido líquido em comparação aos calculados pelo modelo foi de 0,12% (mais baixo) para o sistema n-octadecano e ácido cáprico e o mais alto de 4,13% (mais alto) para o sistema contendo ácido esteárico e a benzamida. Além disso, o modelo foi capaz de prever com bastante precisão o ponto eutético de quase todos os sistemas garantindo um desvio relativo mínimo de 0,0110% para o sistema contendo n-octadecano e ácido láurico.

Palavras chaves: Materiais de mudança de fase, UNIFAC-Dortmund, equilíbrio sólido-líquido.

ABSTRACT

The storage of thermal energy is a technology used to improve the thermal efficiency of many industrial and residential processes, such as storage of solar energy, thermal insulation in the construction, development of thermoregulatory textiles. Thermal energy can be stored in phase change materials (PCM), these materials have a capacity to store the large amount of energy during phase change at a constant temperature. Among the various types of PCMs, the PCM's that present a solid-liquid phase transition with eutectic point are promising, because these materials provide the desired transition temperature by the combination of different materials. Therefore, the knowledge of solid-liquid equilibrium is very important in the development of mixtures that act as eutectic PCMs. The purpose of this work is to predict the solid-liquid equilibrium of mixtures that can be used as PCM's using the UNIFAC-Dortmund method. This method has presented solid-liquid equilibrium good values for most of the systems, as well as the eutectic point prediction. The relative average deviation between the experimental data and the method has been the minimum 0,12% for the n-octadecane and capric acid system, so on, the maximum has been 4,13% for the stearic acid and benzamide system. Furthermore, the method has been capable to predict the eutectic point for most of the systems ensuring a minimum relative deviation 0,0110% for the n-octadecane and lauric acid.

Key words: Phase Change Materials (PCM), UNIFAC-Dortmund, Solid-Liquid Equilibrium

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Classificação dos materiais de mudança de fase.....	16
Figura 2: Distribuição dos tipos de materiais de mudança de fase entalpia de fusão e temperatura de fusão.	18
Figura 3: Fluxograma mostrando os diferentes estágios envolvidos no desenvolvimento de um sistema de armazenamento de calor latente.....	20
Figura 4: Áreas de pesquisa para sistemas de armazenamento de energia.	21
Figura 5: Ilustração conceitual da analogia entre (a) condução de temperatura por transferência de energia e (b) condução de transferência de massa para o potencial químico.	27
Figura 6: Ciclo termodinâmico para calcular a fugacidade de um líquido puro subresfriado.	29
Figura 7: Fluxograma de cálculo.	37
Figura 8: Comparação da temperatura de congelamento calculada pelo UNIFAC-Dortmund e dados experimentais.	40
Figura 9: Equilíbrio sólido líquido dos dados da literatura e os obtidos pelo modelo para o ácido esteárico (1) e a benzamida (2) com o ponto eutético predito.	41
Figura 10: Equilíbrio sólido líquido dos dados da literatura e os obtidos pelo modelo para o sistema N-octadecano (1) e Ácido Láurico (2) com o ponto eutético predito.	42
Figura 11: Equilíbrio sólido líquido dos dados da literatura e os obtidos pelo modelo para o N-decano (1) e o palmitato de etila (2).	43
Figura 12: Equilíbrio sólido líquido dos dados da literatura e os obtidos pelo modelo para o ácido esteárico (1) e o ácido adípico (2).	43
Figura 13: Equilíbrio sólido líquido dos dados da literatura e os obtidos pelo modelo para o ácido esteárico (1) e o ácido subárico (2).	44
Figura 14: Equilíbrio sólido líquido dos dados da literatura e os obtidos pelo modelo para o ácido esteárico (1) e o ácido subárico (2).	44
Figura 15: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema eter difenílico (1) e bifenil (2).	53
Figura 16: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-tetradecanol (1) e ácido dodecanóico (2).	54
Figura 17: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-hexadecanol (1) e ácido tetradecanóico (2).	55
Figura 18: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-octadecanol (1) e ácido hexadecanóico (2).	56
Figura 19: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema N-octadecano (1) e álcool láurico (2).	57
Figura 20: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema N-octadecano (1) e ácido cáprico (2).	58
Figura 21: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema N-octadecano (1) e ácido láurico (2).	59
Figura 22: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema N-octadecano (1) e ácido mirístico (2).	60
Figura 23: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema N-octadecano (1) e ácido palmítico (2).	61
Figura 24: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema N-decano (1) e laurato de etila (2).	62
Figura 25: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema N-decano (1) e palmitato de etila (2).	63
Figura 26: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema laurato de etila (1) e dodecilociclohexano (2).	64
Figura 27: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema dodecilociclohexano (1) e palmitato de etila (2).	66
Figura 28: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido esteárico (1) e benzamida (2).	67
Figura 29: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido esteárico (1) e ácido adípico (2).	68
Figura 30: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido esteárico (1) e ácido subárico (2).	69
Figura 31: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido esteárico (1) e ácido sebácico (2).	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens e desvantagens de misturas orgânicas, inorgânicas e eutéticas.....	32
Tabela 2: Relação artigo composição dos materiais de mudança de fase.	38
Tabela 3: Sistemas e seus respectivos valores de desvio relativo médio.	39
Tabela 4: Desvio calculado entre os valores da temperatura do ponto eutético calculados pelo UNIFAC-Dortmund em relação aos dados experimentais.	46
Tabela 5: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema Eter difenílico (1) e bifenil (2).....	53
Tabela 6: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema 1- tetradecanol (1) e ácido dodecanóico (2).	54
Tabela 7: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema 1- hexadecanol (1) e ácido tetradecanóico (2).....	55
Tabela 8: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema 1- octadecanol (1) e ácido hexadecanóico (2).	56
Tabela 9: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema N-octadecano (1) e álcool láurico (2).	57
Tabela 10: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema N-octadecano (1) e ácido cáprico (2).....	58
Tabela 11: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema N-octadecano (1) e ácido láurico (2).....	59
Tabela 12: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema N-octadecano (1) e ácido mirístico (2).....	60
Tabela 13: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema N-octadecano (1) e ácido palmítico (2).....	61
Tabela 14: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema N-decano (1) e laurato de etila (2).	62
Tabela 15: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema N-decano (1) e palmitato de etila (2).	63
Tabela 16: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema laurato de etila (1) e dodecilciclohexano (2).	64
Tabela 17: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema dodecilciclohexano (1) e palmitato de etila (2).	65
Tabela 18: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema ácido esteárico (1) e benzamida (2).....	66
Tabela 19: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema ácido esteárico (1) e ácido adípico (2).....	67
Tabela 20: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema ácido esteárico (1) e ácido subárico (2).....	68
Tabela 21: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema ácido esteárico (1) e ácido sebácico (2).....	69

LISTA DE SÍMBOLOS

P Pressão

T Temperatura

T_m Temperatura de fusão

f_i Fugacidade do componente i na mistura

μ_i Potencial químico

y_i Fração molar do componente i na fase vapor

x_i Fração molar do componente i na fase líquida

γ_i Coeficiente de atividade do componente i na fase líquida

f_i^0 Fugacidade do componente i no estado padrão P_{sat} Pressão de saturação do componente i

R Constante universal dos gases

G_i Energia livre de Gibbs do componente i

g_i Energia livre de Gibbs molar do componente i

R_k e Q_k Relação do volume de Van der Waals

a_{nm} , b_{nm} e c_{nm} Parâmetro de interação entre os subgrupos m e n

ΔH_{fus} Entalpia de fusão

Δg Variação da energia livre de Gibbs

$\Delta_{fus} S$ Entropia de fusão

f_i^S Fugacidade sólido puro

f_i^L Fugacidade líquido sub resfriado

n_i^α e n_i^β Número de mols de i na fase α e na fase β

c_p Capacidade calorífica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 MATERIAIS DE MUDANÇA DE FASE (PCMs- PHASE CHANGE MATERIALS).....	15
3.1.1 TIPOS DE PCMs	16
3.1.2 TIPOS DE PCMs	16
3.1.3 APLICAÇÕES.....	19
3.2 EQUILÍBRIO DE FASES	22
3.2.1 EQUILÍBRIO EM SISTEMAS MULTICOMPONENTES	25
3.2.2 EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO.....	28
3.2.3 CÁLCULO DA RAZÃO DA FUGACIDADE DO SOLUTO-PURO	28
3.3 MISTURA EUTÉTICA	31
3.4 UNIFAC.....	33
3.4.1 UNIFAC-DORTMUND.....	34
4. METODOLOGIA	35
4.1 DADOS DE EQUILÍBRIO SÓLIDO LÍQUIDO DE MISTURAS UTILIZADOS COMO MATERIAIS DE MUDANÇA DE FASES.....	38
5. RESULTADOS.....	39
6. CONCLUSÃO	47
7. SUGESTÕES.....	47
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48
9. APÊNDICE – DADOS DE EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DOS SISTEMAS ESTUDADOS	53

1. INTRODUÇÃO

As tecnologias para estocagem de energia são componentes estratégicos e necessários para a utilização eficiente de fontes de energia renovável e da conservação de energia. Os sistemas de estocagem de energia térmica apresentam o potencial de aumentar o uso efetivo dos equipamentos de troca térmica, facilitando a troca de energia em larga escala, e também são úteis para corrigir a diferença entre o fornecimento e a demanda de energia (FERNANDEZ *et al.*, 2010 E GIL *et al.*, 2010).

A estocagem de energia térmica pode ser realizada pelo uso do calor sensível de sólidos ou líquidos, pelo calor latente dos materiais que sofrem transição de fases ou pela reação química de alguns compostos (KENISARIN., 2014). A estocagem de calor latente usando os materiais de mudança de fase (PCMs – “Phase Change Materials”) é um dos métodos mais eficientes para a estocagem de energia térmica. Na aplicação do PCM, a transição sólido-líquido é usada para estocar grande quantidade de energia. Substâncias que podem ser utilizadas como PCMs incluem sais hidratados, parafinas, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e misturas com pontos eutéticos (ORÓ *et al.*, 2012 E SARI *et al.*, 2009). O ponto eutético corresponde à composição da mistura em que a temperatura de fusão é mínima (Sharma *et al.*, 2009). As misturas com ponto eutético formam uma classe de PCMs em que a temperatura de transição pode ser ajustada para uma determinada aplicação por meio da combinação de diferentes componentes (KAHWAJI *et al.*, 2018). Para o melhor entendimento e o desenvolvimento de misturas que possam atuar como PCMs é muito importante o conhecimento do equilíbrio sólido-líquido. Com isso presente trabalho teve como objetivo prever o equilíbrio sólido-líquido de misturas eutéticas que possam ser utilizadas como PCMs por meio do modelo UNIFAC-Dortmund.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho do modelo UNIFAC-Dortmund na predição do equilíbrio sólido-líquido de misturas eutéticas que possam atuar como materiais de mudança de fase.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Obter na literatura dados de equilíbrio sólido-líquido de misturas eutéticas que possam ser utilizadas como PCMs.
- ii. Predizer o equilíbrio sólido-líquido dos sistemas obtidos no item i com o modelo UNIFAC-Dortmund.
- iii. Comparar os dados calculados pelo modelo com os dados experimentais encontrados na literatura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS DE MUDANÇA DE FASE (PCMs- PHASE CHANGE MATERIALS)

Os materiais de mudança de fase são usados para armazenamento de energia na forma de calor. Esses materiais necessariamente devem apresentar valores adequados de calor latente e dos pontos de fusão e solidificação, alta condutividade térmica, estabilidade físico-química, manutenção dos ciclos, baixo custo, não ser tóxico e não ser corrosivo. Além disso, sofrem mudanças cíclicas de estado quando expostos a determinadas condições ambientais, absorvendo ou dissipando grande quantidade de calor, o que lhes proporciona uma capacidade de armazenamento térmico por unidade de volume significativamente maior do que ocorre nos materiais convencionais (BAETENS, R. *et al.*, 2008).

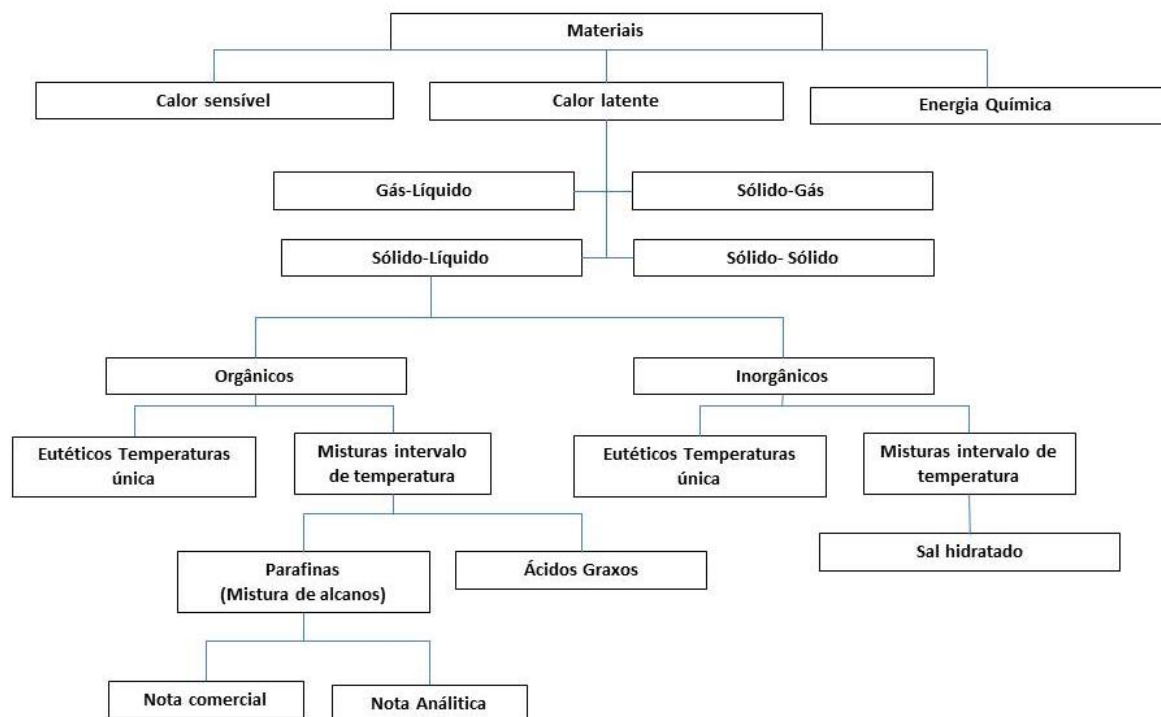
Materiais convencionais dissipam ou absorvem calor sensível em função das diferenças entre os valores das temperaturas dos materiais e do meio ao qual são expostos. Os PCM's apresentam comportamento similar no intervalo entre as mudanças de fases. No entanto, nos momentos em que ocorrem tais mudanças, eles absorvem ou dissipam quantidades mais significativas de calor latente, mantendo sua temperatura constante. Em decorrência desse fenômeno, uma fina camada de um produto com PCMs pode ter uma capacidade de armazenamento térmico maior que uma camada mais espessa de um material convencional (BRITO, A.C. *et al.*, 2007).

Para os PCMs as mudanças de fase ocorrem entre os estados sólido para o líquido e vice-versa, podendo também ser do líquido para o gasoso e vice-versa. É mais comum o uso de materiais que mudam da fase sólida para líquida e seu inverso. Apesar desse tipo de material ter um armazenamento térmico latente inferior ao líquido-vapor. A vantagem deles é a ocorrência de menor variação volumétrica durante as mudanças de estado, o que facilita o seu armazenamento (MEHLING, H. *et al.*, 2008).

3.1.2 TIPOS DE PCMs

Dependendo da aplicação os PCMs são primeiramente selecionados baseados na temperatura de fusão. Materiais que fundem a temperaturas abaixo de 15 °C são usados para armazenar a temperatura fria dos sistemas de ar-condicionado, enquanto materiais que fundem acima de 90 °C são usados para aplicações de refrigeração por absorção. Todos os outros materiais que fundem entre essas temperaturas podem ser aplicados para armazenamento da energia solar e para aplicações em paredes e forros de edificações. Baseado em sua mudança de fase os PCMs pode ser classificado em quatro diferentes tipos: sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás. Desses quatro tipos, PCMs sólido-líquido são os mais recomendados para armazenamento de energia térmica, e podem ser orgânicos, inorgânicos e eutéticos, como ilustrado na Figura 1. Na Figura 1 são introduzidas as classificações dos materiais de mudança de fase, apresentando detalhadamente os componentes para sólido-líquido (FARID, M.M *et al.*, 2004).

Figura 1: Classificação dos materiais de mudança de fase.



Fonte: (ZHOU, D. *et al.*, 2012)

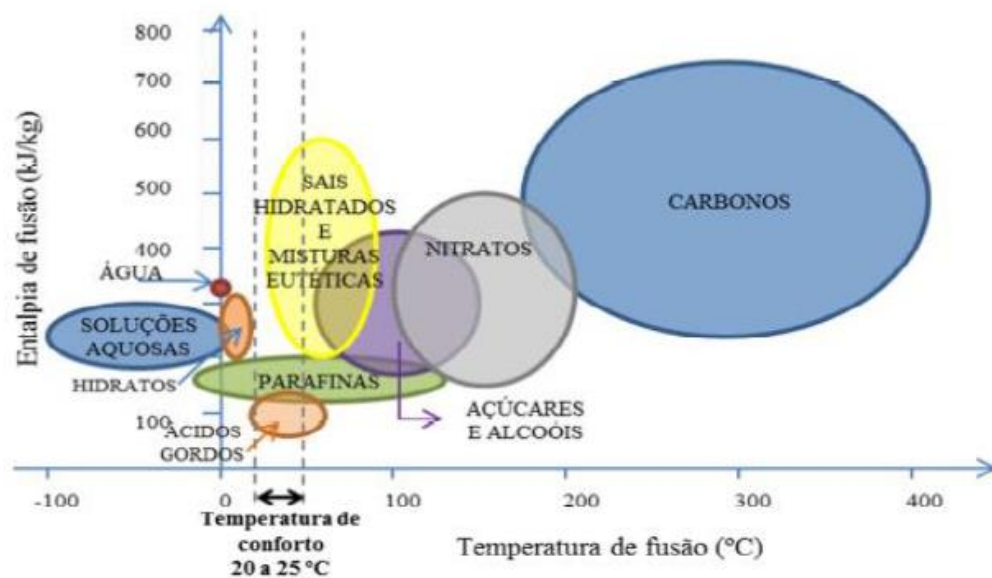
FELDMAN E SHAPIRO analisaram as propriedades térmicas de ácidos graxos (cáprico, láurico, palmítico e esteárico) e as misturas binárias desses compostos. Os resultados mostraram que esses são candidatos atrativos para armazenamento de energia do calor latente para aplicações de aquecimento ambiente. O intervalo de fusão dos ácidos graxos varia de 30 °C a 70 °C, enquanto o calor latente de transição é observado entre 160 a 185 J/g. Essas propriedades são de grande importância no projeto do sistema de armazenamento de energia do calor térmico (FELDMAN e SHAPIRO, 1989).

(MOFIJUR, M. *et al.*, 2019) conduziram uma investigação experimental do ácido palmítico como um PCM para armazenamento de energia. O estudo do comportamento de fusão e solidificação do ácido palmítico analisou fatores como tempo e temperatura de transição, calor latente, energia total esticada propagação da interface sólida líquida, bem como as características de transferência de calor em um sistema de estocagem de energia na forma de tubo circular, observou-se que os PCMs demonstraram excelente desempenho térmico e podem ser utilizados em armazenamento de energia térmica.

Compostos orgânicos e inorgânicos são os grupos mais comuns de PCMs. A maioria dos compostos orgânicos são não corrosivos e quimicamente estáveis, de pequena exposição ou não apresentam sub resfriamento, são compatíveis com a maioria dos materiais para a aplicações em construções e apresentam alto calor latente por unidade de massa e baixa pressão de vapor. A desvantagem é a baixa condutividade térmica, grandes variações de volume durante a mudança fase e inflamabilidade. Compostos inorgânicos tem um alto calor latente por unidade de volume e alta condutividade térmica e são não inflamáveis e são de baixo custo em comparação com os compostos orgânicos. No entanto, eles são corrosivos para a maioria dos metais e sofrem com a decomposição e sub arrefecimento, que podem afetar as propriedades de mudança de fase.

É necessário ter a informação completa sobre as propriedades termo físicas do material em consideração. Isto inclui a temperatura de fusão, o calor de fusão, a densidade, condutividade térmica e as propriedades de estabilidade térmica em ciclos sucessivos de aquecimento e resfriamento. A Figura 2 ilustra os PCMs baseados no calor de fusão e na temperatura de fusão. Como ilustrado: parafina, cera, ácidos graxos, sal hidratados e suas misturas eutéticas tem baixa temperatura de fusão, enquanto cloridratos e fluoretos requerem uma temperatura de fusão maior. A aplicação destes materiais pode variar baseado em sua temperatura de fusão e na caracterização do material (OLIVEIRA, A.M.V.D.S., 2012).

Figura 2: Distribuição dos tipos de materiais de mudança de fase entalpia de fusão e temperatura de fusão.



Fonte: (OLIVEIRA, A.M.V.D.S)

3.1.3 APLICAÇÕES

Energia e meio ambiente são as duas maiores preocupações humanas atualmente. O desenvolvimento industrial e o crescimento da população nos séculos passados resultaram em um enorme aumento na demanda energética, com uma taxa de crescimento atual de aproximadamente 2,3%. Os estudos mostram que em média, a energia provida dos combustíveis fósseis contabiliza quase 80% do total de energia produzido. No entanto a queima de combustíveis fósseis trouxe problemas ambientais ao planeta, devido a emissão do CO₂ que acarreta mudanças climáticas. Dessa forma cientistas começaram a pesquisar sobre tecnologia e energias renováveis a fim de solucionar os problemas das mudanças climáticas garantindo um desenvolvimento sustentável para os seres humanos (ZHOU, D. *et al*, 2012).

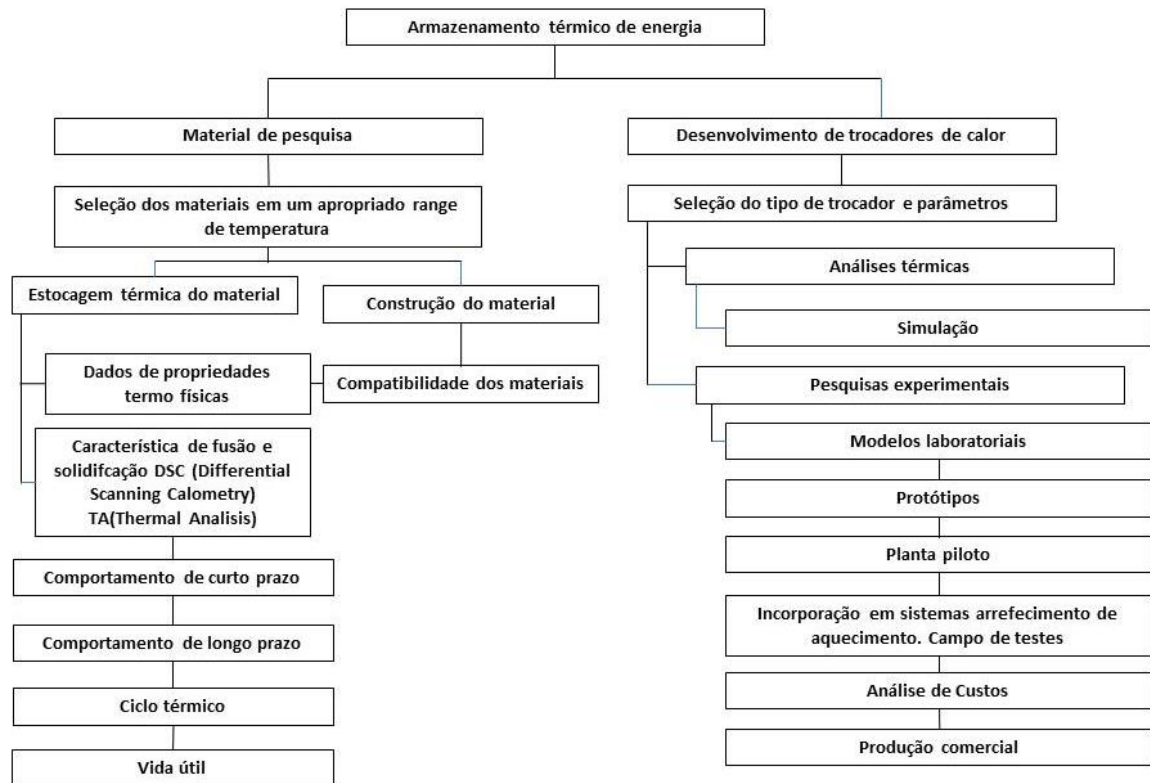
O armazenamento de energia desempenha papel importante para conservação de energia disponível e melhora na utilização dela, desde que os recursos energéticos sejam intermitentes. Armazenamentos de apenas algumas horas são essenciais na maioria das aplicações, no entanto, armazenamentos de alguns meses são requeridos em algumas aplicações, tais como painéis solares ou roupas espaciais (FARID, M. M. *et al.*, 2004).

Todo sistema de armazenamento de energia de calor latente portanto, possui pelo menos um dos seguintes componentes (SHARMA A., *et al* 2009):

- (i) um PCM adequado com seu ponto de fusão na faixa de temperatura desejada,
- (ii) uma superfície de troca de calor adequada, e
- (iii) um recipiente adequado e compatível com o PCM.

O desenvolvimento de um sistema de armazenamento de energia de calor latente consequentemente, envolve o entendimento de três matérias essenciais: materiais de mudança de fase, materiais recipientes e trocadores de calor. Uma ampla gama de opções técnicas disponíveis para armazenar energia térmica de baixa temperatura é mostrado na Figura 3 (SHARMA A., *et al* 2009).

Figura 3: Fluxograma mostrando os diferentes estágios envolvidos no desenvolvimento de um sistema de armazenamento de calor latente.



Fonte: (SHARMA A., *et al* 2009)

O armazenamento da energia solar é uma das possíveis aplicações dos PCMs já que essa está disponível apenas durante o dia, e então, requerem um armazenamento térmico de energia eficiente, assim o excesso de calor coletado durante as horas de luz solar disponível deve ser armazenado para ser usado durante a noite. Propriedades similares surgem em sistemas de recuperação de calor. O consumo de energia elétrica também varia significativamente durante o dia e a noite devido ao aquecimento do ambiente doméstico e ar-condicionado. Tais variações levam a um período fora do pico, normalmente depois da meia-noite até o amanhecer (FARID, M. M., *et al* 2004).

Um dos principais setores do consumo de energia é o setor de construções e edificações. No ano de 2009, aproximadamente 40% do total de energia fóssil foi consumida pelo setor de edificações nos Estados Unidos e na União Europeia. Além disso, o consumo de energia para aquecimento, ventilação e sistemas de ar-condicionado está crescendo com a demanda de conforto térmico principalmente no

hemisfério norte. Sob essa circunstância, sistemas térmicos para armazenamento de energia com alto potencial para economizar energia tem ganhado mais e mais atenção (ZHOU, D., *et al* 2012).

Para serem utilizados em aplicações reais, os materiais de acúmulo de um sistema de armazenamento de calor latente têm critérios térmicos, físicos, cinéticos, químicos e econômicos a cumprir como descritos na Figura 4.

Figura 4: Áreas de pesquisa para sistemas de armazenamento de energia.

Requerimentos dos PCMs utilizados em aplicações reais	
Térmicos	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura de transição adequada • Elevada capacidade para armazenamento de calor latente durante o processo de mudança de fase • Características atraentes de transferência de calor
Físicos	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa variação de volume durante o processo de transição • Baixa pressão de vapor • Alta densidade • Fase de equilíbrio favorável
Cinéticos	<ul style="list-style-type: none"> • Refrigeração limitada ou inexistente • Taxa de cristalização suficiente
Químicos	<ul style="list-style-type: none"> • Estabilidade química • Compatibilidade com o recipiente • Não tóxico • Isento de risco de incêndio
Econômicos	<ul style="list-style-type: none"> • Abundância de recursos • Disponível para aplicação • Rentável para grande produção

Fonte: (SHARMA, A., *et al* 2009)

A alta densidade de armazenamento de energia diretamente relacionada com o alto calor latente por unidade de volume possibilita que mais calor seja armazenado com menos material, ocupando menos espaço nos edifícios, e a elevada condutividade térmica acelera a transferência de calor, auxiliando na carga e descarga. Além disso, na medida em que as temperaturas de fusão dos materiais de mudança de fase são diferentes, deve ser levado em consideração isto na escolha do material, para que a sua temperatura de fusão seja relativa à temperatura de utilização e da fonte de calor de cada sistema (SHARMA, A., *et al* 2009).

A estabilidade de fase durante o congelamento ou fusão contribui para o acúmulo de calor e a alta densidade permite um menor tamanho do recipiente de armazenamento. Já a baixa variação de volume na fase de transformação e a baixa pressão de vapor à temperatura de operação reduzem os problemas de armazenamento (SHARMA, A., *et al* 2009).

3.2 EQUILÍBRIO DE FASES

O termo equilíbrio se refere a uma condição no qual o estado não muda com o tempo nem apresenta tendência a uma mudança espontânea. Para um equilíbrio térmico não pode haver gradiente de temperatura no sistema. Similarmente com o equilíbrio mecânico não pode haver gradiente de pressão. Assim pode-se escrever:

$$T^{\alpha} = T^{\beta} \quad \text{Equação (1)}$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} \quad \text{Equação (2)}$$

Esses dois critérios são óbvios para o equilíbrio pois trata-se de propriedades mensuráveis. Verifica-se que essas condições representam critérios de equilíbrio pois se $T^{\alpha} > T^{\beta}$ a energia fluirá do sistema quente para o sistema frio até atingir o equilíbrio. O mesmo argumento pode ser usado para pressão e equilíbrio mecânico.

A combinação da primeira e a segunda lei da Termodinâmica foi utilizada para desenvolver uma nova propriedade a energia livre de Gibbs. A energia livre de Gibbs é importante para determinar qual fase é mais estável ou alternativamente se as duas fases coexistem no equilíbrio.

Assumindo um sistema fechado composto por uma espécie pura i , em equilíbrio mecânico e térmico, ou seja, com T e P constantes e considerando que existe somente trabalho de compressão/expansão no sistema, o balanço de energia, que é a representação matemática da 1ª lei, pode ser escrito como:

$$dU_i = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV_i \quad \text{Equação (3)}$$

O subscrito “i” denota que a análise é para espécie pura i. No equilíbrio mecânico tem-se a pressão constante $dP=0$. Portanto, pode-se subtrair $V_i dP$ do lado direito da Equação (3). Assim:

$$dU_i = \delta Q - PdV_i - V_i dP = \delta Q - d(PV_i) \quad \text{Equação (4)}$$

Passando que o termo $d(PV_i)$ para o lado esquerdo e aplicando a definição de entalpia ($H = U + PV$), a Equação (4) pode ser reescrita como:

$$dH_i = \delta Q \quad \text{Equação (5)}$$

A segunda lei pode ser escrita:

$$dS_i \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{Equação (6)}$$

Em que, dS_i terá um valor positivo para processos irreversíveis, e dS_i será nulo para processos reversíveis. Solucionando-se para δQ , combinando as Equações (5) e (6) e rearranjando tem-se:

$$0 \geq dH_i - TdS_i \quad \text{Equação (7)}$$

O equilíbrio térmico exige que a temperatura seja constante ($dT=0$), então o termo $S_i dT$ é subtraído do lado direito da Equação (7).

$$0 \geq dH_i - TdS_i - S_i dT = d(H_i - TS_i) \quad \text{Equação (8)}$$

Define-se então a energia de Gibbs, G_i :

$$G_i \equiv H_i - TS_i \quad \text{Equação (9)}$$

Então combinando a primeira e a segunda lei atribuindo ao comportamento do sistema fechado tem-se:

$$0 \geq (dG_i)_{T,P} \quad \text{Equação (10)}$$

Os subscritos “T” e “P” são para definir que essa expressão é válida apenas a temperatura e pressão constante, que são os critérios para equilíbrio térmico e mecânico. A Equação (10) revela que para processos espontâneos a energia de Gibbs de um sistema a pressão e temperatura constantes irá diminuir. O equilíbrio é o estado em que as propriedades do sistema não variam, então para um sistema com pressão e temperatura constantes o equilíbrio ocorre quando a energia de Gibbs é mínima e a sua diferencial é nula.

Então se houverem duas fases α e β a energia de Gibbs total para as espécies puras i pode ser escrita como:

$$G_i = n_i^\alpha g_i^\alpha + n_i^\beta g_i^\beta \quad \text{Equação (11)}$$

Em que n_i^α e n_i^β são referentes ao número de mols de i na fase α e na fase β respectivamente. Diferenciando essa expressão e aplicando a desigualdade representada na Equação (10) tem-se a Equação (12):

$$dG_i = d(n_i^\alpha g_i^\alpha + n_i^\beta g_i^\beta) = n_i^\alpha dg_i^\alpha + g_i^\alpha dn_i^\alpha + n_i^\beta dg_i^\beta + g_i^\beta dn_i^\beta \leq 0 \quad \text{Equação (12)}$$

Duas propriedades independentes fixam o estado de cada uma das fases da substância pura i , então a uma determinada T e P , g_i^α e g_i^β são constantes. Consequentemente, o primeiro e o terceiro termo da Equação (12) são iguais a zero.

Para que o sistema seja fechado, as espécies que saem de uma fase têm que entrar na outra fase, então:

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad \text{Equação (13)}$$

Assim, substituindo a Equação (13) na Equação (12), tem-se:

$$(g_i^\beta - g_i^\alpha)dn_i^\beta \leq 0 \quad \text{Equação (14)}$$

Dessa equação pode-se inferir como as espécies químicas de um sistema comportam até atingir o equilíbrio. Considerando que o sistema inicialmente tem

espécies químicas em ambas as fases α e β . Se g_i^β for maior que g_i^α , então dn_i^β deve ser menor que zero para satisfazer a desigualdade. Fisicamente, espécies i irão transferir da fase β para a fase α diminuindo a energia de Gibbs do sistema.

Se a energia de Gibbs de ambas as fases forem iguais, a Equação (15) se tornará uma igualdade. Essa condição representa o equilíbrio (KORESTKY, M. 2007).

$$g_i^\alpha = g_i^\beta \quad \text{Equação (15)}$$

3.2.1 EQUILÍBRIO EM SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Combinando o critério de equilíbrio de fases com a descrição para misturas. A Equação (16) define o critério de equilíbrio químico, essa descreve que a mudança diferencial no total da energia de Gibbs é a soma da variação diferencial em cada caso (KORESTKY, M. 2007).

$$dG = 0 = dG_i^\alpha + dG_i^\beta \quad \text{Equação (16)}$$

Substituindo a relação fundamental em cada fase tem-se:

$$0 = \left[-SdT + VdP + \sum_{i=1}^m G_i dn_i \right]^\alpha + \left[-SdT + VdP + \sum_{i=1}^m G_i dn_i \right]^\beta \quad \text{Equação (17)}$$

Pode-se aplicar o critério para o equilíbrio térmico e para o equilíbrio mecânico. Portanto se diferencia a temperatura da fase α e da fase β assim:

$$dT^\alpha = dT^\beta \quad \text{Equação (18)}$$

Da mesma forma para o equilíbrio mecânico.

$$dP^\alpha = dP^\beta \quad \text{Equação (19)}$$

Aplicando o critério nas equações de equilíbrio térmico e mecânico tem-se:

$$0 = \left[\sum_{i=1}^m G_i dn_i \right]^{\alpha} + \left[\sum_{i=1}^m G_i dn_i \right]^{\beta} \quad \text{Equação (20)}$$

A energia livre de Gibbs parcial molar é muito importante no equilíbrio químico, e recebe o nome especial de potencial químico, μ_i (KORESTKY, M. 2007).

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad \text{Equação (21)}$$

O potencial químico e a energia livre de Gibbs parcial molar são sinônimos. Em termos de potencial químico tem-se (KORESTKY, M. 2007).

$$0 = \sum_m \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \sum_m \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} \quad \text{Equação (22)}$$

Entretanto desde que seja um sistema fechado, qualquer espécie deixando a fase α entrará na fase β . Então:

$$dn_i^{\alpha} = - dn_i^{\beta} \quad \text{Equação (23)}$$

Portanto tem-se:

$$0 = \sum_m (\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) dn_i^{\alpha} \quad \text{Equação (24)}$$

Em geral essa equação fica:

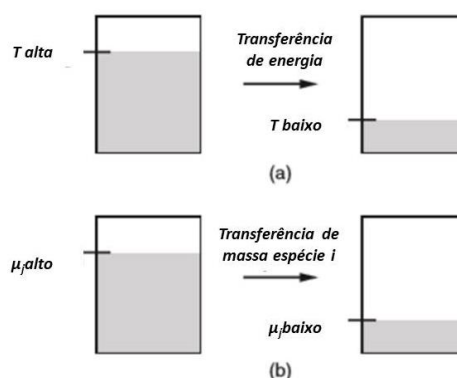
$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \quad \text{Equação (25)}$$

A Equação (25) é aplicada para todas as m espécies do sistema, isto é, existem m equações diferentes. Comparando com o critério de equilíbrio definido por Gibbs, fica evidente que para uma mistura obtém-se o equacionamento substituindo a quantidade de espécies puras, a energia livre de Gibbs molar (g_i), pela contribuição de espécies i na energia de Gibbs para mistura, isto é, a energia livre de Gibbs parcial molar, $\bar{G}_i = \mu_i$ (KORESTKY, M. 2007).

O potencial químico é um conceito abstrato, que não pode ser diretamente mensurado. No entanto, a relação entre o potencial químico e a transferência de massa é idêntica à relação entre temperatura e transferência de calor ou pressão e transferência de quantidade de movimento. Esse conceito está ilustrado na Figura 5(a) em que se observa que haverá transferência de calor, do mais quente para o mais frio, até que a temperatura seja igual e atinja-se o equilíbrio térmico (KORESTKY, M. 2007).

A Figura 5 (b) apresenta analogamente a relação entre o potencial químico e a difusão. Aqui tem-se dois sistemas com diferentes potenciais químicos para espécies i . Nesse caso, as espécies i serão transferidas de alto potencial químico para baixo potencial químico até que os potenciais químicos sejam iguais, atingindo o equilíbrio. Sabendo-se μ_i para cada sistema, entende-se qual será o caminho que a espécie i tenderá a transferir.

Figura 5: Ilustração conceitual da analogia entre (a) condução de temperatura por transferência de energia e (b) condução de transferência de massa para o potencial químico.



Fonte: (KORESTKY, M., 2007)

3.2.2 EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

A relação do equilíbrio sólido-líquido para um sistema multicomponente em que os componentes são imiscíveis na fase sólida, ou seja, os componentes cristalizam como sólidos puros pode ser escrita como:

$$f_{i(\text{sólido puro})} = f_{i(\text{sóluto em solução líquida})} \quad \text{Equação (26)}$$

Ou ainda:

$$f_{i(\text{sólido puro})} = \gamma_i x_i f_i^0 \quad \text{Equação (27)}$$

Em que o x_i é a fração molar de i na fase líquida, e γ_i é o coeficiente de atividade de i na fase líquida e o f_i^0 corresponde ao estado padrão de fugacidade que o γ_i se refere (PRAUSNITZ, J.M. *et al.*, 1999).

O estado padrão de fugacidade é arbitrário. Apesar de outros estados padrões poderem ser usados, o mais conveniente é definir o estado padrão da fugacidade como a fugacidade do componente puro, no estado de líquido sub resfriado na temperatura da solução na mesma pressão especificada. Esse é um estado padrão hipotético, em que as propriedades podem ser calculadas com uma boa precisão proveniente da temperatura da solução desde que a temperatura da solução não esteja longe da temperatura do ponto triplo do soluto (PRAUSNITZ, J.M. *et al.*, 1999).

3.2.3 CÁLCULO DA RAZÃO DA FUGACIDADE DO SOLUTO-PURO

Para o coeficiente de atividade da fase líquida, define-se o estado padrão como a substância pura, sub resfriada na temperatura T, abaixo de sua própria pressão de saturação. Assumindo solubilidade negligenciável do solvente na fase sólida, a equação do equilíbrio é:

$$x_i = \frac{f_{i(\text{sólido puro})}}{\gamma_i f_i(\text{liq. subresfriado puro})} \quad \text{Equação (28)}$$

Para simplificação da notação:

$$f_i(\text{sólido puro}) = f_i^s \quad \text{Equação (29)}$$

E então:

$$f_i(\text{liq subresfriado puro}) = f_i^L \quad \text{Equação (30)}$$

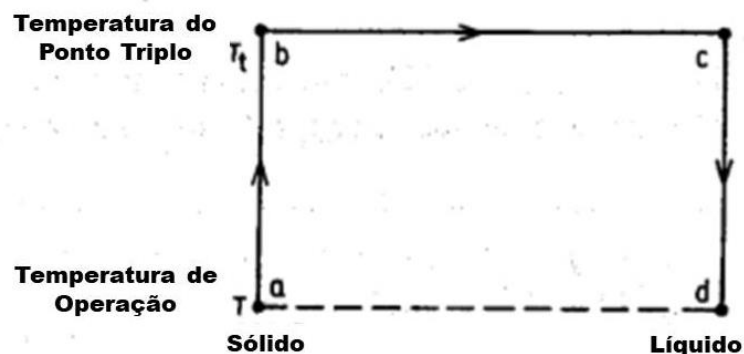
Essas duas fugacidades dependem apenas de propriedade do soluto (componente i), elas são independentes da natureza do solvente. A razão entre essas duas fugacidades pode facilmente ser calculada pelo ciclo termodinâmico que está representado na Figura 7. A variação da energia livre de Gibbs molar para o componente i no processo que vai de a para d está relacionada com as fugacidades do sólido e do líquido sub resfriado por (PRAUSNITZ, J.M. *et al.*, 1999):

$$\Delta g_{a \rightarrow d} = RT \ln \frac{f_i^L}{f_i^s} \quad \text{Equação (31)}$$

Para simplificar o subscrito i foi omitido. A variação energia livre de Gibbs está relacionada com as variações de entalpia e de entropia correspondentes por (PRAUSNITZ, J.M. *et al.*, 1999):

$$\Delta g_{a \rightarrow d} = \Delta h_{a \rightarrow d} - T \Delta s_{a \rightarrow d} \quad \text{Equação (32)}$$

Figura 6: Ciclo termodinâmico para calcular a fugacidade de um líquido puro subresfriado.



Fonte: (PRAUSNITZ, J.M. *et al* 1999)

O ciclo termodinâmico na Figura 7 fornece um método para avaliar as variações na entalpia e a entropia, porque ambos entalpia e entropia são funções de estado e independentes do caminho, é permitido substituir o caminho $a \rightarrow d$ por um caminho alternativo $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$. Para a variação de entalpia de a para d tem-se (PRAUSNITZ, J.M. *et al*/1999).

$$\Delta h_{a \rightarrow d} = \Delta h_{a \rightarrow b} + \Delta h_{b \rightarrow c} + \Delta h_{c \rightarrow d} \quad \text{Equação (33)}$$

Pode-se reescrever a Equação (33) em termos de capacidade calorífica c_p e da entalpia de fusão $\Delta_{fus}h$ (PRAUSNITZ, J.M. *et al* 1999):

$$\Delta h_{a \rightarrow d} = \Delta_{fus}h_{Tt} + \int_{Tt}^T \Delta c_p dT \quad \text{Equação (34)}$$

Em que $\Delta c_p \equiv c_{p(líquido)} - c_{p(sólido)}$ e Tt é a temperatura do ponto triplo. Similarmente para a variação na entropia de a para d (PRAUSNITZ, J.M. *et al* 1999).

$$\Delta h_{a \rightarrow d} = \Delta s_{a \rightarrow b} + \Delta s_{b \rightarrow c} + \Delta s_{c \rightarrow d} \quad \text{Equação (35)}$$

Ficando então:

$$\Delta s_{a \rightarrow d} = \Delta_{fus}s_{Tt} + \int_{Tt}^T \frac{\Delta c_p}{T} dt \quad \text{Equação (36)}$$

No ponto triplo, a entropia de fusão $\Delta_{fus}s$ é,

$$\Delta_{fus}s = \frac{\Delta_{fus}h}{Tt} \quad \text{Equação (37)}$$

Substituindo as equações (32), (34), (36), (37) na equação (31) tem-se:

$$\ln \frac{f^L}{f^s} = \frac{\Delta_{fus}h}{RTt} \left(\frac{Tt}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_p}{R} \left(\frac{Tt}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{Tt}{T} \quad \text{Equação (38)}$$

A Equação (38) expressa a fugacidade do líquido sub-resfriado na temperatura T em termos de propriedades termodinâmicas mensuráveis. Uma simplificação é comumente utilizada na Equação (38). Para a maioria das substâncias a diferença entre a temperatura do ponto triplo e a temperatura normal de fusão é pequena, e a diferença da entalpia de fusão nessas duas temperaturas é desprezível. Portanto, na prática, é comum substituir a temperatura do ponto triplo (T_t) pela temperatura normal de fusão (T_m) e usar Δ_{fush} na temperatura normal de fusão (PRAUSNITZ, J.M. *et al* 1999).

3.3 MISTURA EUTÉTICA

As misturas eutéticas são misturas constituídas por dois ou mais elementos que se fundem e solidificam de modo congruente, formando uma mistura de cristais de componente durante a cristalização. Estas misturas podem ter compostos do tipo orgânico-orgânico, orgânico-inorgânico e inorgânico-inorgânico (MENDES, J.F., *et al* 2009).

Devido à combinação controlada de vários tipos de constituintes, é possível obter temperaturas de transição próximas às necessidades existentes, ou seja, é possível obter um certo ponto de fusão desejado para uma determinada aplicação (MENDES, J.F., *et al* 2009).

Estas misturas apresentam, usualmente, temperaturas de fusão entre os 18 °C e 51 °C e de solidificação abaixo dos 16 °C e um calor latente da ordem dos 120-160 kJ/kg (MENDES, J.F., *et al* 2009).

Uma das principais desvantagens da utilização das misturas eutéticas é o seu elevado custo, que é cerca de duas a três vezes mais elevado que os PCMs de origem orgânica e inorgânica (MENDES, J.F., *et al* 2009). A Tabela 1 apresenta as principais vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de misturas que são utilizadas como PCMs.

Tabela 1: Vantagens e desvantagens de misturas orgânicas, inorgânicas e eutéticas.

Tipo de mistura	Mistura Orgânica	Misturas Inorgânicas	Misturas Eutéticas
Vantagens	Não corrosivos, elevada entalpia de fusão, estabilidade química e térmica, recicláveis, boa compatibilidade com outros materiais, disponibilidade amplo intervalo de temperaturas de fusão	Entalpia de transição de fase elevada, melhor condutividade térmica ($\lambda \approx 0,5 \text{ W/(m.K)}$), baixo custo, baixa variação de volume	Temperatura de fusão precisa, elevada capacidade de armazenamento de calor, elevada entalpia de fusão.
Desvantagens	Condutividade térmica baixa ($\lambda \approx 0,2 \text{ W/(m.K)}$), alteração do volume, inflamável	Corrosão, sub arrefecimento, falta de estabilidade térmica, segregação de fases, separação de fases	Custo duas a três vezes mais elevado que os PCM orgânico e inorgânico

Fonte: (SMITH, C.M. 2009)

3.4 UNIFAC

O UNIFAC é um método de contribuição de grupos para cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida, em que a fase líquida é considerada ser uma mistura de grupos estruturais. Tem-se uma grande vantagem, que qualquer sistema de interesse pode ser calculado usando um número relativamente pequeno de parâmetros os quais descrevem a interação entre grupos estruturais. O mais conhecido e utilizado método de contribuição de grupos é o modelo UNIFAC (UNIQUE Functional Group Activity Coefficients) (FREDENSLUND, A., *et al.*, 1977). Este modelo vem sendo aplicado em muitas áreas (GMEHLING, J., *et al* 1982), para calcular o equilíbrio líquido-líquido (MAGNUSSEM *et al.*, 1981) para equilíbrio sólido-líquido (GMEHLING, J., *et al* 1978), para determinação de atividade de soluções de polímeros (OISHI, T., *et al* 1978) GOTTLIEB, M., *et al* 1982), para determinação da pressão de vapor dos componentes puros, para determinar a influência do solvente na taxa de reação (GMEHLING, J., *et al* 1980) para determinar os pontos de fulgor da mistura de solventes (GMEHLING, J., *et al* 1982), e para determinar a solubilidade de gases (WEIDLICH, U., *et al* 1987).

Muitas comparações foram feitas usando dados experimentais para várias combinações de substâncias que mostraram que o método UNIFAC é particularmente bem adequado para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor. Entretanto várias publicações tornaram claros que os resultados obtidos para o cálculo dos coeficientes de atividade à diluição infinita são na maioria dos casos insatisfatórios especialmente quando sistemas com moléculas de tamanho muito diferentes são considerados. No entanto, o conhecimento exato dessa grandeza é particularmente importante para processos de separação, pois o número de estágios de separação pode ser particularmente alto para sistemas muito diluídos. O modelo UNIFAC original também não é capaz de calcular as entalpias de misturas e, portanto, a dependência da temperatura da energia de Gibbs para o grau de exatidão exigido. Devido à essas deficiências foram propostas modificações ao modelo UNIFAC original. O método UNIFAC- Dortmund introduziu a dependência da temperatura nos parâmetros de interação, de tal maneira que o equilíbrio líquido-vapor, coeficientes de atividades a diluição infinita, e entalpia de misturas podem ser calculados suficientemente com exatidão usando apenas um conjunto de parâmetros (WEIDLICH, U., *et al* 1987).

3.4.1 UNIFAC-DORTMUND

O método UNIFAC-Dortmund introduziu modificações não apenas da parte combinatorial com respeito ao tamanho e forma das moléculas, mas também a parte residual com relação a descrição da dependência da temperatura no coeficiente de atividade. As Equações (39), (40) e (41) mostram a relação para a parte combinatorial no modelo UNIFAC original (WEIDLICH, U., *et al* 1987).

$$\ln \gamma_i^C = 1 - \phi_i + \ln \phi_i - 5q_i \left(1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad \text{Equação (39)}$$

$$\phi_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad \text{Equação (40)}$$

$$\theta_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \text{Equação (41)}$$

Depois de algumas investigações preliminares, introduziu-se o termo empírico 3/4, que foi determinado por otimização simultânea de uma série de medidas do coeficiente de atividade a diluição infinita para vários sistemas alceno/alceno, alceno/álcool e álcool/álcool, na parte combinatorial. E assim a equação modificada é: (WEIDLICH, U., *et al* 1987)

$$\ln \gamma_i^C = 1 - \phi_i' + \ln \phi_i' - 5q_i \left(1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad \text{Equação (42)}$$

$$\phi_i' = \frac{r_i^{\frac{3}{4}}}{\sum_j r_j^{\frac{3}{4}} x_j} \quad \text{Equação (43)}$$

Parâmetros de interação dependente da temperatura foram introduzidos na parte residual. As equações (44) e (45) mostram a relação para o grupo de interação dos parâmetros ψ_{nm} no UNIFAC original e a abordagem no UNIFAC-Dortmund respectivamente (WEIDLICH, U., *et al* 1987).

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right) \quad \text{Equação (44)}$$

$$\psi_{nm} = \exp(-(a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2)/T) \quad \text{Equação (45)}$$

A relação do volume de van der Waals e de superfície dos grupos estruturais (valores de R_k e Q_k) não foram calculados utilizando parâmetros moleculares como na abordagem do modelo original, porém foram ajustados junto com os parâmetros de interação (a_{nm} , b_{nm} , c_{nm}) a partir de dados experimentais. Além disso, valores especiais de R_k e Q_k valores foram introduzidos para os grupos CH_2 e CH , para permitir uma melhor descrição do sistema contendo cicloalcanos, os quais diferem relativamente em alguns casos dos alcanos acíclicos (WEIDLICH, U., *et al* 1987).

4. METODOLOGIA

Para os sistemas relacionados na Tabela 2 foram calculados os coeficientes de atividade utilizando o modelo UNIFAC-Dortmund com o auxílio do suplemento XSEOS para o Excel (CASTIER, M., *et al* 2011). Este suplemento permite o cálculo das propriedades termodinâmicas a partir dos modelos termodinâmicos (modelos de G^{EX} e equações de estado). Para o cálculo dos coeficientes de atividade foram necessários dados como: estimativa inicial da temperatura, composição da fase líquida, os grupos funcionais, os parâmetros de tamanho e forma dos grupos funcionais (R_k e Q_k) e dos parâmetros de interação dos grupos funcionais (a_{nm} , b_{nm} , c_{nm}). Os parâmetros funcionais e os de interação foram obtidos na literatura (WEIDLICH, U., *et al* 1987) (GMEHLING, J. *et al* 1993) (JACOB, A., *et al* 2006).

Os valores dos coeficientes de atividade calculados foram utilizados na equação do equilíbrio sólido-líquido e então determinou-se para uma dada composição a temperatura de equilíbrio que satisfaz a Equação (46).

$$\ln(x_i \cdot \gamma_i) = -\frac{\Delta H_{i \text{ fusão}}(T_{m_i})}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m_i}} \right) \quad \text{Equação (46)}$$

De acordo com a Equação (47), para a determinação da temperatura de equilíbrio serão necessários dados de entalpia de fusão ($\Delta H_{\text{fusão}}$) e a temperatura de fusão (T_m) que foram obtidos das literaturas apresentadas na Tabela 2. Os sistemas estudados neste trabalho apresentam imiscibilidade na fase sólida, ou seja, os componentes da mistura se cristalizam como sólidos puros. Assim, a Equação (47) foi utilizada para determinar a temperatura de cristalização dos dois componentes. Para o componente 1, a temperatura de cristalização (T) foi denominada de T_1 e a temperatura de cristalização do componente 2 de T_2 . Se $T_1 > T_2$, significa que o sólido formado é do componente 1 na temperatura de cristalização T_1 , se $T_2 > T_1$, o sólido formado é do componente 2 e a temperatura em que ocorre a formação desse sólido é T_2 . A partir desses resultados construiu-se a curva do equilíbrio sólido-líquido. As temperaturas calculadas foram comparadas com os dados experimentais e serão calculados os desvios médios relativo.

Estimou-se também a temperatura do ponto eutético. Partindo da Equação (46), as temperaturas de cristalização dos componentes 1 e 2 são dadas por:

$$T_1 = \left\{ \left[\frac{(\ln x_1 + \ln \gamma_1) \cdot R}{-\Delta H_{\text{fusão}_1}} \right] + \frac{1}{T_{m_1}} \right\}^{-1} \quad \text{Equação (47)}$$

$$T_2 = \left\{ \left[\frac{(\ln x_2 + \ln \gamma_2) \cdot R}{-\Delta H_{\text{fusão}_2}} \right] + \frac{1}{T_{m_2}} \right\}^{-1} \quad \text{Equação (48)}$$

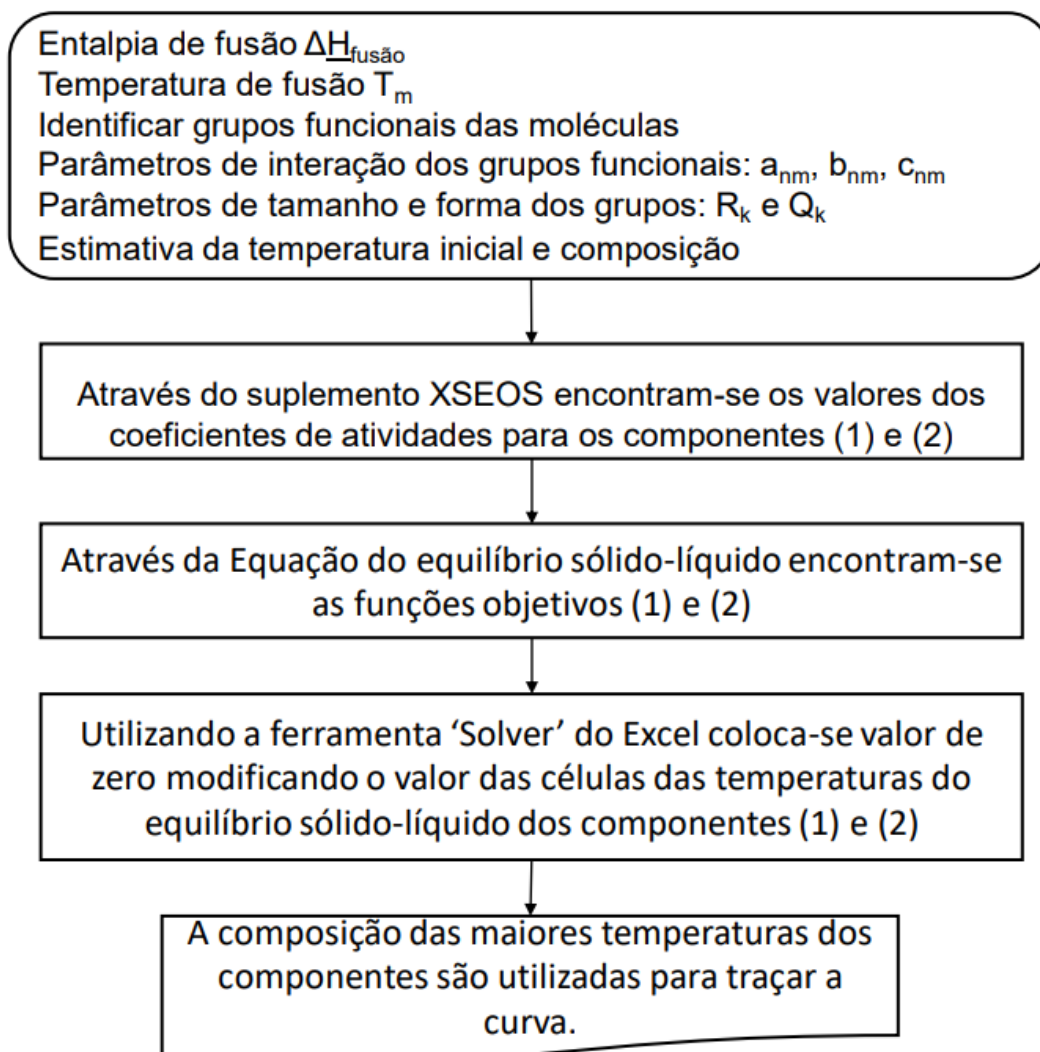
No ponto eutético, as temperaturas de cristalização dos componentes 1 e 2 são iguais, portanto:

$$T_1 - T_2 = 0 \quad \text{Equação (49)}$$

A solução da Equação (49) envolve um procedimento iterativo, que foi realizada com auxílio da ferramenta “Solver” do Excel.

A Figura 7 representa esquematicamente as etapas envolvidas neste trabalho.

Figura 7: Fluxograma de cálculo.



4.1 DADOS DE EQUILÍBRIO SÓLIDO LÍQUIDO DE MISTURAS UTILIZADOS COMO MATERIAIS DE MUDANÇA DE FASES.

Na Tabela 2 estão relacionados os dados de equilíbrio sólido-líquido encontrados na literatura e que foram utilizados neste trabalho. Todos os sistemas da Tabela 2 são imiscíveis na fase sólida.

Tabela 2: Relação artigo composição dos materiais de mudança de fase.

Referências	Materiais de mudança de fase
(CABALEIRO, D., <i>et al</i> 2014)	Éter difenílico (1) com bifenil (2)
(MÁXIMO, G.J., <i>et al</i> 2014)	1-Tetradecanol (1) com ácido dodecanóico (2) 1-Hexadecanol (1) com ácido tetradecanóico (2) 1-Octadecanol (1) com ácido hexadecanóico (2)
(WEI, D., <i>et al</i> 2014)	N-octadecano (1) com álcool láurico (2)
(WEI, D., <i>et al</i> 2014)	N-octadecano (1) com ácido cáprico (2) N-octadecano (1) com ácido láurico (2)
(WEI, D., <i>et al</i> 2016)	N-octadecano (1) com ácido mirístico (2) N-octadecano (1) com ácido palmítico (2)
(ROBUSTILLO, M.D., <i>et al</i> 2016)	Laurato de etila (1) com dodecilciclohexano (2) Dodecilciclohexano (1) com palmitato de etila (2)
(ROBUSTILLO, M.D., <i>et al</i> 2016)	N-decano (1) com laurato de etila
(MA, G., <i>et al</i> 2019)	Ácido esteárico (1) com benzamida (2)
(MA, G., <i>et al</i> 2019)	Ácido esteárico (1) com ácido adípico (2) Ácido esteárico (1) com ácido subérico (2) Ácido esteárico (1) com ácido sebácico (2)

5. RESULTADOS

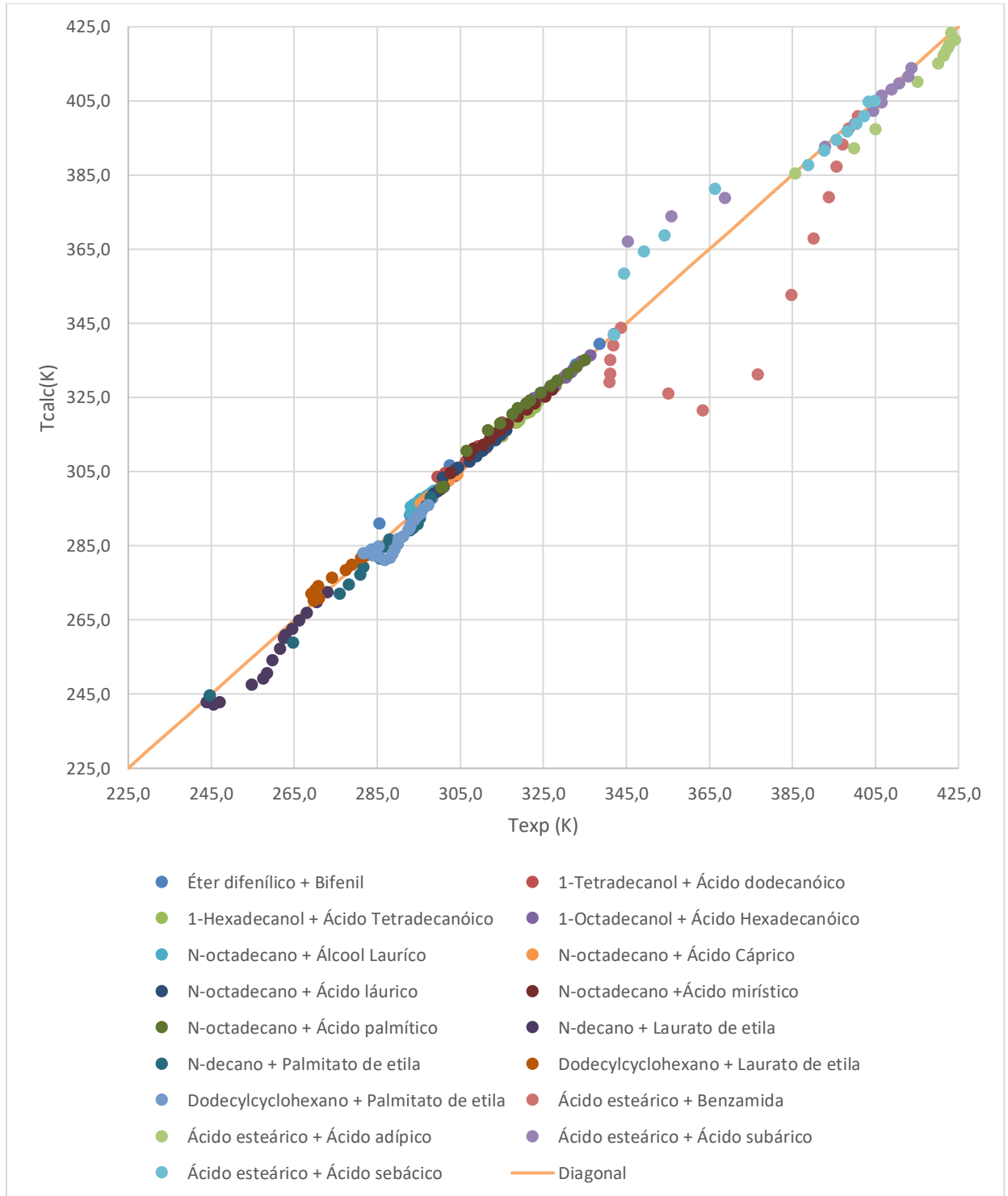
A Tabela 3 apresenta os dados de desvio médio relativo entre os valores de equilíbrio sólido-líquido experimentais obtidos da literatura em função dos dados calculados pelo modelo UNIFAC-Dortmund.

Tabela 3: Sistemas e seus respectivos valores de desvio relativo médio.

Sistemas	Desvio Relativo Médio %
N-octadecano (1) e ácido cáprico (2)	0,12
N-octadecano (1) e ácido láurico (2)	0,21
1-Octadecanol (1) e ácido hexadecanóico (2)	0,22
1- Hexadecanol (1) e ácido tetradecanóico (2)	0,25
N-octadecano (1) e álcool láurico (2)	0,36
N-octadecano (1) e ácido mirístico (2)	0,38
Éter difenílico (1) e bifenil (2)	0,53
1- Tetradecanol (1) e ácido dodecanóico (2)	0,57
N- octadecano (1) e ácido palmítico (2)	0,59
Laurato de etila (1) e dodecilciclohexano (2)	0,69
Ácido Esteárico (1) e ácido adípico (2)	0,86
N-decano (1) e palmitato de etila (2)	0,99
Dodecilciclohexano (1) e Palmitato de etila (2)	0,99
Ácido Esteárico (1) e ácido subárico (2)	1,25
Ácido Esteárico (1) e ácido sebácico (2)	1,25
N-decano (1) e laurato de etila (2)	1,26
Ácido Esteárico (1) e Benzanida (2)	4,13

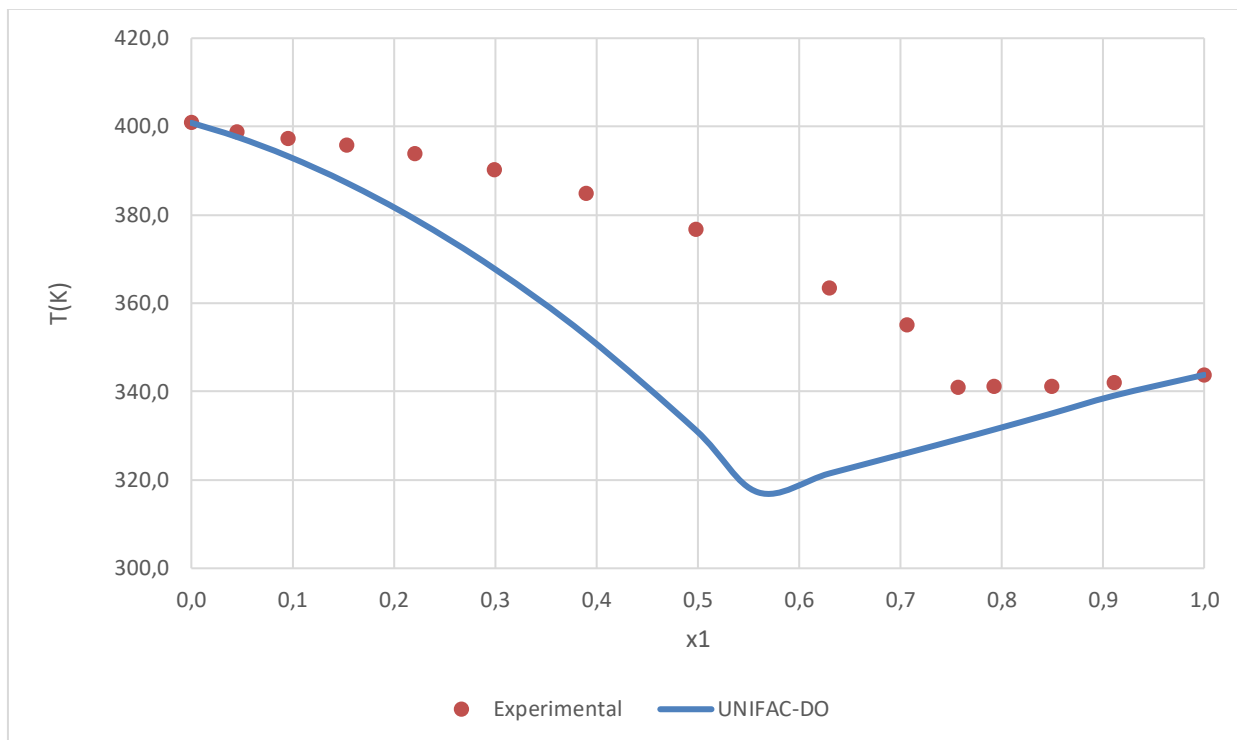
A comparação entre a temperatura de congelamento calculada pelo UNIFAC-Dortmund e os dados experimentais estão representados na Figura 8.

Figura 8: Comparação da temperatura de congelamento calculada pelo UNIFAC-Dortmund e dados experimentais.



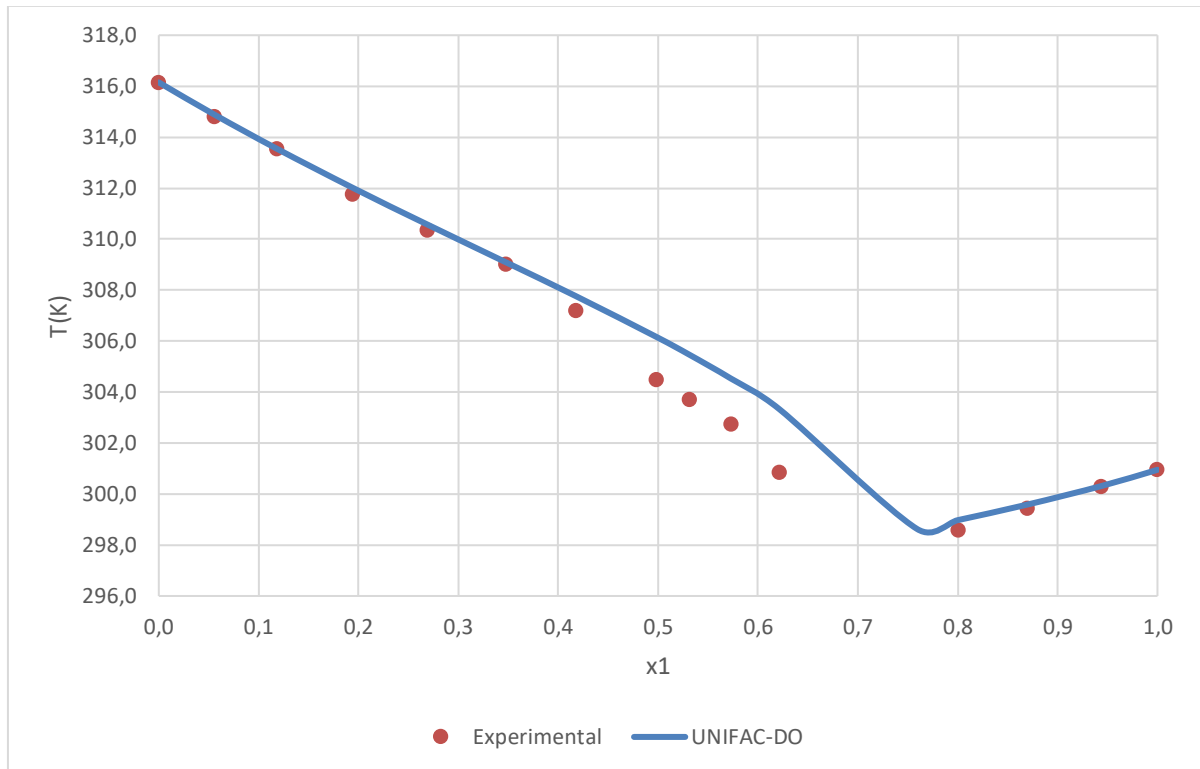
Os resultados que mais aproximaram da diagonal plotada no gráfico foram os que apresentaram os menores desvios em relação aos dados experimentais, no entanto, aqueles que mais se distanciaram foram aqueles cujos valores ficaram distantes dos da literatura, tais como os ilustrados na Figuras 9 e 10:

Figura 9: Equilíbrio sólido líquido dos dados da literatura e os obtidos pelo modelo para o ácido esteárico (1) e a benzamida (2) com o ponto eutético predito.



A Figura 9 mostra a curva do equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido esteárico (1) + benzamida (2). Este sistema foi o que apresentou o maior desvio relativo médio, e pode-se observar que o modelo UNIFAC-Dortmund subestimou os valores da temperatura de congelamento. Uma provável explicação para este problema, é que o sistema em questão é altamente não-ideal, devido a formação de pontes de hidrogênio entre o ácido esteárico e a benzamida, e que os parâmetros de interação utilizados não foram capazes predizer este comportamento. Em contraste a Figura 10 ilustra o sistema n-octadecano (1) + ácido láurico (2) que apresentou o menor desvio relativo médio em relação aos dados experimentais. Para este caso o modelo UNIFAC –Dortmund representou adequadamente o comportamento do equilíbrio sólido-líquido.

Figura 10: Equilíbrio sólido líquido dos dados da literatura e os obtidos pelo modelo para o sistema N-octadecano (1) e Ácido Láurico (2) com o ponto eutético predito.



Para alguns dos sistemas o modelo não predisse o ponto eutético, tais como os apresentados abaixo:

- I. N-decano (1) e palmitato de etila (2);
- II. Ácido Esteárico (1) e ácido subárico (2);
- III. Ácido Esteárico (1) e ácido sebácico (2);
- IV. Ácido Esteárico (1) e ácido adípico (2);

Para os sistemas I, II, III e IV os dados de temperatura de congelamento calculada para o componente 2 correspondentes ao palmitato de etila, ácido subárico, ácido sebácico e ácido adípico foram maiores que a temperatura de congelamento do componente 1, ou seja, os resultados calculados pelo modelo para esses sistemas prediz que em todo intervalo de composição, o componente 2 será o primeiro a congelar. Nota-se ainda que para esses sistemas, o ponto eutético experimental está próximo da composição $x_2 \approx 1$, e o modelo UNIFAC- Dortmund não conseguiu prever a presença do eutético para esses sistemas, como pode ser observado nas Figuras 11, 12, 13 e 14.

Figura 11: Equilíbrio sólido líquido dos dados da literatura e os obtidos pelo modelo para o N-decano (1) e o palmitato de etila (2).

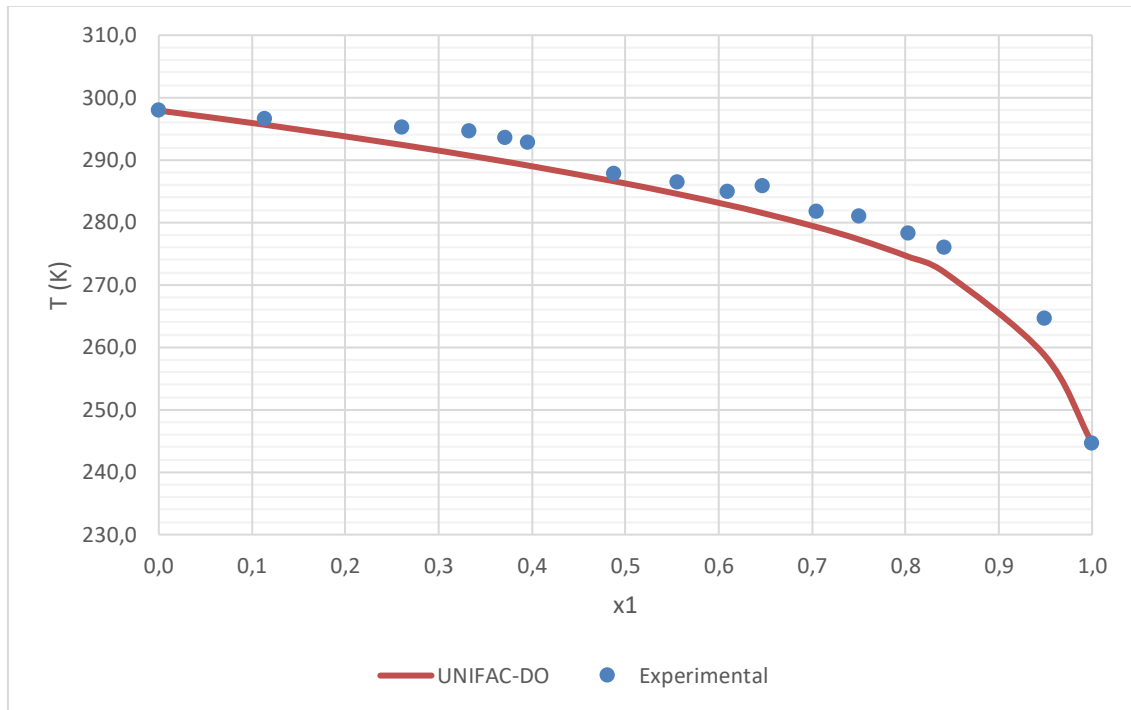


Figura 12: Equilíbrio sólido líquido dos dados da literatura e os obtidos pelo modelo para o ácido esteárico (1) e o ácido adípico (2).

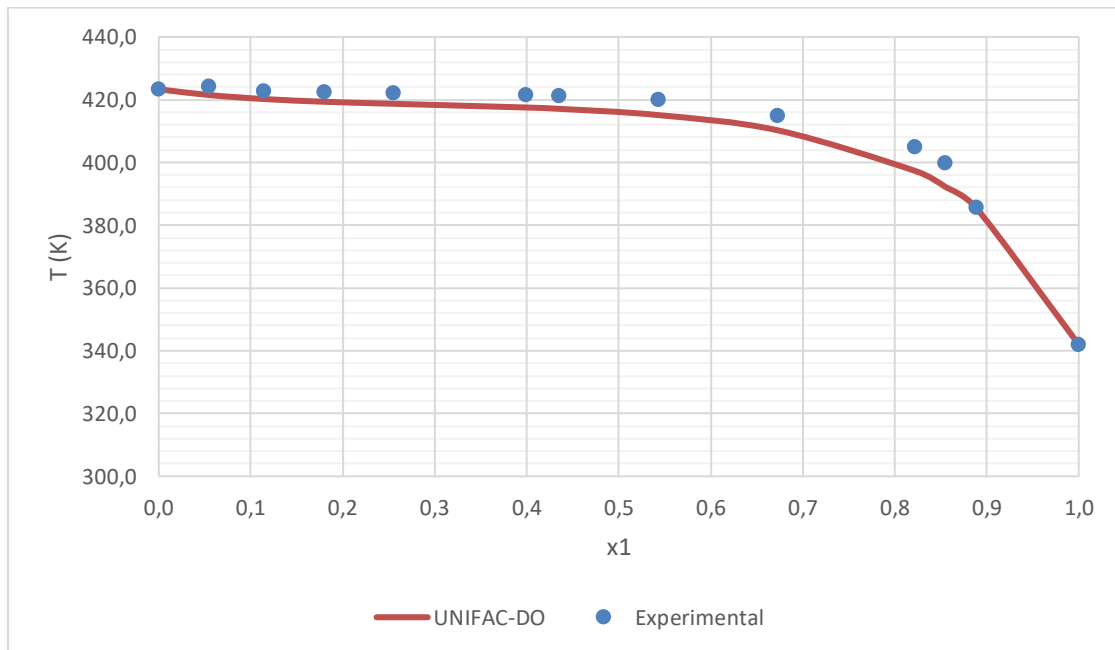


Figura 13: Equilíbrio sólido líquido dos dados da literatura e os obtidos pelo modelo para o ácido esteárico (1) e o ácido subárico (2).

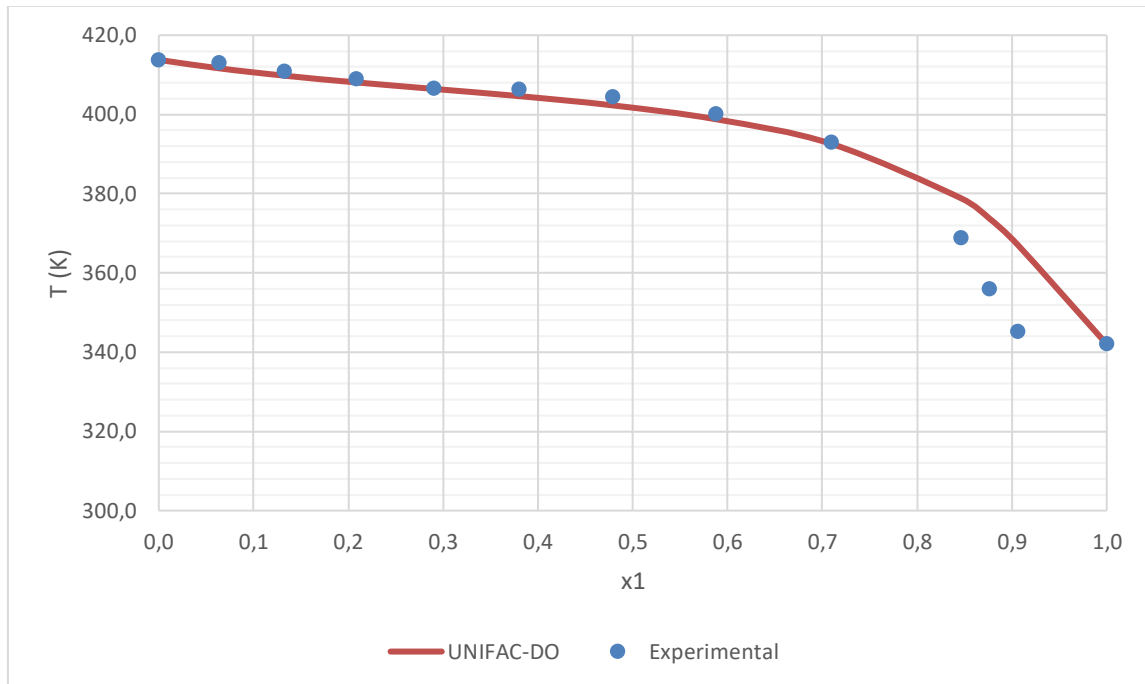
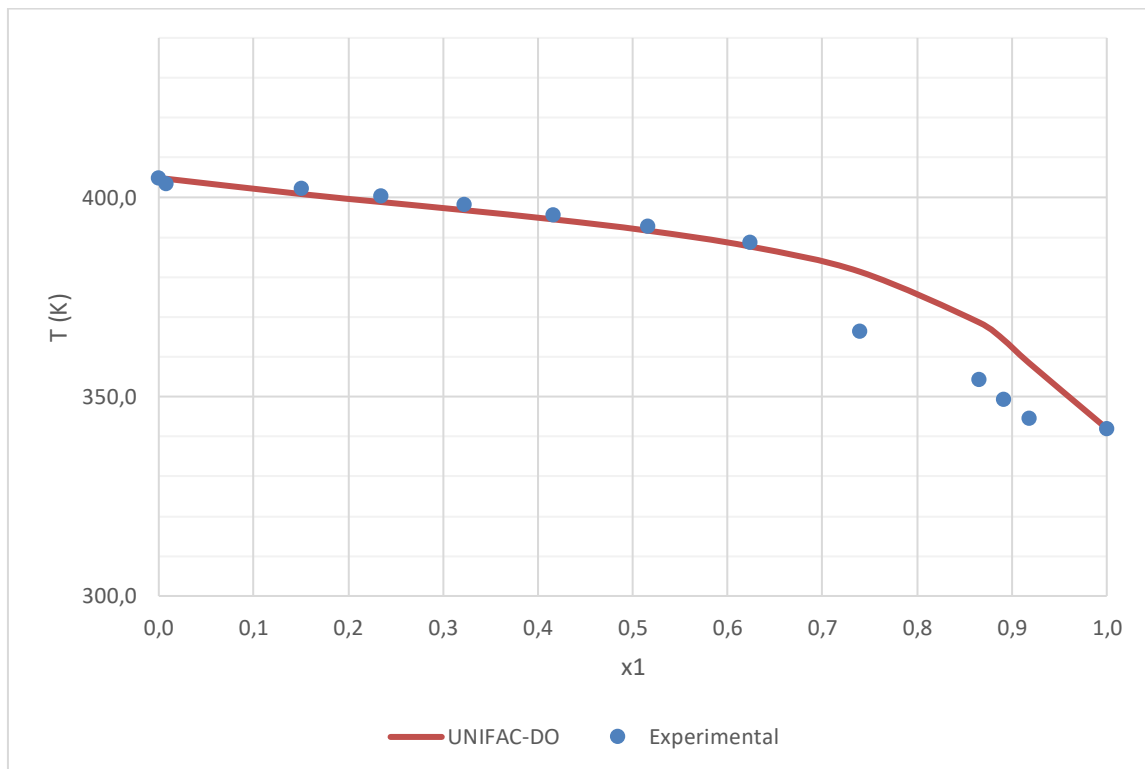


Figura 14: Equilíbrio sólido líquido dos dados da literatura e os obtidos pelo modelo para o ácido esteárico (1) e o ácido subárico (2).



Nota-se que o UNIFAC-Dortmund não foi capaz de representar adequadamente o comportamento do equilíbrio sólido-líquido dos sistemas envolvendo o ácido esteárico. Este mesmo comportamento foi observado para os sistemas ácido cáprico + ácido esteárico, ácido láurico + ácido esteárico e trilinolenina + ácido esteárico que foram estudados por (COSTA ET AL., 2007 e 2010) e que constataram que o modelo UNIFAC-Dortmund apresentou maior desvio absoluto médio na temperatura do que os modelos NRTL e Margules – 3 sufixos. Segundo esses autores, isso se deve a natureza preditiva do modelo UNIFAC-Dortmund e não foram realizados novos ajustes para determinação de novos parâmetros e melhoria da predição.

A Tabela 4 apresenta os dados de temperatura do ponto eutético obtidos da literatura, os obtidos pelo modelo UNIFAC-Dortmund e o desvio relativo entre esses. Apesar de ter sido possível calcular o ponto eutético do Ácido Esteárico com a Benzanida este apresentou o maior desvio relativo como justifica-se nos parágrafos anteriores.

Tabela 4: Desvio calculado entre os valores da temperatura do ponto eutético calculados pelo UNIFAC-Dortmund em relação aos dados experimentais.

Sistema	Ponto eutético obtido da literatura (K)	Ponto eutético predito pelo modelo UNIFAC-Dortmund (K)	Desvio Relativo %
N-octadecano e ácido láurico	298,60	298,63	0,0110
N-octadecano e ácido palmítico	300,15	300,47	0,1054
N-octadecano e ácido mirístico	299,65	299,99	0,1059
N-octadecano e ácido cáprico	295,15	295,47	0,1101
1-Hexadecanol e ácido tetradecanóico	312,66	313,40	0,2367
Dodecilciclohexano e palmitato de etila	281,87	280,68	0,4237
N-decano e laurato de etila	243,08	242,03	0,4324
1-Octadecanol e ácido hexadecanóico	322,13	322,56	0,4452
Dodecilciclohexano e laurato de etila	269,10	270,50	0,5200
N-octadecano e álcool láurico	292,00	293,61	0,5521
1-Tetradecanol e ácido dodecanóico	300,20	302,08	0,6250
Éter difenílico e bifenil	285,60	287,50	0,6515
Ácido Esteárico e Benzamida	340,50	317,19	6,8451

6. CONCLUSÃO

Conclui-se que a modelagem a partir do método UNIFAC-Dortmund apresentou adequadamente o comportamento de equilíbrio sólido-líquido para maioria dos sistemas estudados, resultando em baixos desvios relativos médios em relação aos dados experimentais. O menor desvio foi para o sistema contendo N-octadecano e ácido cáprico, no entanto, para o ácido esteárico e a benzamida o desvio foi de 4,13%. Neste caso tem-se um binário altamente não ideal devido a formações de pontes de hidrogênio entre o ácido esteárico e a benzamida. Além disto, outros estudos mostraram que os parâmetros não foram capazes de analisar este sistema. Ao plotar a curva de equilíbrio sólido-líquido de todos os sistemas em um mesmo gráfico o sistema contendo ácido esteárico e a benzamida foi o que mais se distanciou da idealidade. Notou-se também um maior desvio relativo para este sistema em relação ao seu ponto eutético.

Calculou-se o ponto eutético dos sistemas e o menor desvio foi para o N-octadecano e ácido láurico de 0,0110% e o maior desvio foi do sistema ácido esteárico e benzamida 6,8451%. Alguns sistemas não foram possíveis de prever o ponto eutético, pois, o componente (2) sendo esses: palmitato de etila, ácido subárico, ácido sebáico, e o ácido adípico apresentaram uma maior temperatura de congelamento que o componente (1) N-decano e o ácido esteárico. Desta forma o modelo prediz que o componente (2) será o primeiro a congelar. Para esses sistemas que o ponto eutético experimental estava próximo a $x_2 \approx 1$

7. SUGESTÕES

Apesar dos dados obtidos pelo modelo terem sido satisfatórios, sugere-se que os estudos para o ácido esteárico e a benzamida sejam refeitos com os parâmetros atualizados. Além disso, que mais sistemas tenham seus dados tratados pelo modelo e suas curvas de equilíbrio sólido-líquido plotadas, podendo-se assim identificar uma tendência entre esses diferentes componentes. Readaptar o modelo para que esse seja capaz de calcular o ponto eutético de sistemas cujo um componente congele primeiro que o outro.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOPYAN, Vahan; JOHN, Vanderley. O desafio da sustentabilidade na construção civil. São Paulo: Blucher, 2011. 144p.

BAETENS, R.; JELLE, B. P.; GUSTAVSEN, A. Phase Change Materials for Building Applications: a state-of-the-art review. *Energy and Buildings*, v. 42, n. 9, p. 1361-1368, set. 2010.

BRITO, A.C; AKUTSU, M.; SALLES, M.E.; CASTRO, M.G. Thermal characteristics of phase change materials suitable for Brazilian buildings, *Porto Alegre*, v.17, n.1, p125-145, Jan./Mar 2007

CABALEIRO, D.; FERNANDEZ, G.; LUGO, L. (Solid+Liquid) phase equilibria and heat capacity of (diphenyl ether + biphenyl) mixtures used as thermal energy storage materials. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 74, p.43-50, 2014.

CAO, S., 2010. "State of the art thermal energy storage solutions for high performance buildings."

CASTIER, M.; AMER, M.M. XSEOS: An evolving tool for teaching chemical engineering thermodynamic. v 6, p e62-e70, Abril/2011.

COSTA, M.C.; BOROS, L.A.D.; ROLEMBERG, M.P.; KRAHENBUHL, M.A. Solid Liquid Equilibrium of Saturated Fatty Acids + Triacylglycerols. *J.Chem. Eng. Data*, 2010, 55, 974-977.

COSTA, M.C.; ROLEMBERG, M.P.; BOROS, L.A.D.; KRAHENBUJL, M.A.; OLIVEIRA, M.G.; MEIRELLES, A.J.A. Solid- Liquid Equilibrium of Binary Fatty Acid Mixtures.

FARID, M. M. et al. A Review on Phase Change Energy Storage: materials and applications. *Energy Conversion and Management*, v. 45, n. 9-10, p. 1597-1615, jun. 2004.

FELDMAN, D.; SHAPIRO, M.M. Fatty acids and their mixtures as phase-change materials for thermal energy storage. *Solar System Mater* v.18, p.201-16, Mar 1989.

FERNANDEZ, A.I.; MARTÍNEZ, M.; SEGARRA, M.; MARTORELL, I.; CABEZA, L.F. Selection of materials with potential in sensible thermal energy storage. *Solar Energy Materials & Solar Cells* v.94, p. 1723-1729, 2010.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*; Elsevier; Amsterdam, 1977.

GMEHLING, J. *Habilitationsschrift*; University of Dortmund: Dortmund, 1982.

GMEHLING, J.; FELLENSIEK, J. Z. *Phys. Chem. NF* 1980, 122, 251.

GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1982, 21, 186.

GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M.; A modified UNIFAC Model 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 178-193.

GMEHLING, J.; WITTING, R.; LOHMANN, J.; JOH, R.; Modified UNIFAC (Dortmund) Model 4. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 1678-1688.

GOTTLIEB, M. ; HERKOWITZ, M.; External-degrees-of-freedom parameter in the UNIFAC-FV model. *Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1982, 21, 3, 536–537.

HE, B.; MARTIN, V.; SETTERWALL, F.; Liquid-Solid phase equilibrium study of tetradecane and hexadecane binary mixtures as phase change materials (PCMs) for comfort cooling storage. *Fluid Phase Equilibria*, v.212, p.97-109, 2003.

JAKOB, A.; GREENSEMANN, H.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J.; Further Development of modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 5. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 45, No. 23, 2006.

KENISARIN, M.M. Thermophysical properties of some organic phase change materials for latent heat storage. A review. *Solar Energy*, v.107, p. 553-575, 2014.

KORETSKY, M.D. *Engineering and Chemical Thermodynamics* 2nd ed, 2007.

MA, G.; SUN, J.; ZHANG, Y.; JING, Y.; JIA, Y. Preparation and thermal properties of stearic acid-benzamide eutectic mixture/expanded graphite composites as phase change materials for thermal energy storage. *Powder Technology*, v.342, p.131-140, 2019.

MA, G.; SUN, J.; ZHANG, Y.; JING, Y.; JIA, Y. Solid-liquid phase equilibria of stearic and dicarboxylic acids binary mixtures as low temperature thermal energy storage materials. *J Chem Thermodynamics*, v.120, p.60-71, 2018.

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; Fredenslund, A. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1981, 20, 331.

HE, B.; MARTIN, V.; SETTERWALL, Liquid-solid phase equilibrium study of tetradecane and hexadecane binary mixtures as phase change materials (PCMs) for comfort cooling storage. *Fluid Phase Equilibria*, v.212, p.97-109, 2003.

MA, G.; SUN, J.; ZHANG, Y.; JING, Y.; JIA, Y.; Preparation and thermal properties of stearic acid-benzamide eutectic mixture/expanded graphite composites as phase change materials for thermal energy storage. *Powder Technology*, v342, p131-140, 2019.

MÁXIMO, G. J.; CARARETO, N.D.D.; COSTA, M.C.; SANTOS, A.O.D.; CARDOSO, L.P.; KRAHENBUHL, M.A.; MEIRELLES, A.J.A. On the solid-liquid equilibrium of binary mixtures of fatty alcohols and fatty acids. *Fluid Phase Equilibria*.v.366, p.88-98, 2014.

MEHLING, H.; CABEZA, L. F. *Heat and Cold storage with PCM: an up to date introduction into basics and applications*. Berlin: Springer, 2008.

MENDES, J.F.; J.A, GIESTAS, M, HORTA P, BRITES, M.J *Armazenamento de energia Solar térmica* 2009, Laboratório Nacional de Energia e Geologia.

ORÓ, E.; GRACIA, A.D; CASTELL, A.; FARID, M.M, CABEZA, L.F *Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy*. *Applied Energy* v99, p 513-533, 2012.

OISHI, T.; PRAUSNITZ, J. M. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1978, 17, 333.

PRAUNITZ, J, M; LICHTENTHALER, R.N; AZEVEDO, E.G. *Molecular Thermodynamics of fluid-phase equilibria*. 3rd ed. New Jersey: Prentice Hall PTR,1999. 635 p.

ROBUSTILLO, M.D.; MEIRELLES, A.J.D.A.; FILHO, P.D.A.P. Solid-Liquid equilibrium of binary and ternary systems formed by ethyl laurate, ethyl palmitate and dodecylcyclohexane. Experimental data and thermodynamic modelling. *Fluid Phase Equilibria*, v.409, p.157-170, 2016.

ROBUSTILLO, M.D.; PARRA, F.D.; MEIRELLES, A.J.D.A.; FILHO, P.D.A.P Solid-Liquid equilibrium of binary and ternary systems formed by ethyl laurate, ethyl palmitate and n-decane: Experimental data and Thermodynamic modelling. *Fluid Phase Equilibria*, v.426, p.83-94, 2016.

OLIVEIRA, A.M.V.D.S: Comportamento térmico de edifícios em Portugal usando materiais de mudança de fase, in Tese de Doutorado em Engenharia Civil. 2012, FEUP.

SHAHARE, P.; PAWAR, A.N.; KARMARMAR, A.A.: Review of Application of Phase Changing Materials (PCMS) In Solar Water Heater and Proposed Work with Scope & Limitation. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. Vol 6, Special Issue 1, January 2017.

SHARMA, A., TYAGI, V., CHEN, C. e BUDDHI, D., 2009. "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications." *Renewable and Sustainable energy reviews* no. 13 (2):318-345.

SHARMA, R.K; GANESAN, P.; TYAGI, V.V; METSELAR, H.S.C; SANDARAM, S.C. Development in organic solid-liquid phase change materials and their application in thermal energy Storage, *Energy Conversion and energy*, v.95, 2015, p.193-228

SMITH, C.M. Microencapsulated Phase Change Materials for Thermal Energy Storage. 2009, PhD in The University of Auckland.

MOFIJUR, M.; MAHLIA, T.M.I.; SILITONGA, A.S.; ONG, H.C.; SILAKHORI, M.; HASAN, M.H.; PUTRA, N.; RAHMAN, A. Phase change material (PCM) for solar energy storage: An overview. *Energies* 2019 v.12, 3167.

WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A modified UNIFAC Model 1. Prediction of VLE, h^E and γ^∞ . *Ind. Eng. Chem. Res*, v.26, p. 1372-7381, 1987.

WEI, D.; ZHANG, X.; LI, H.; Solid-Liquid phase equilibrium study of n-octadecane +lauryl alcohol binary mixtures. C.Chem. Thermodynamics, v.60, p.94-97, 2013.

WEI, D.; HAN, S.; WANG, B. Solid-liquid equilibrium study of binary mixtures of n-octadecane with capric, and lauric acid as phase change materials. Fluid Phase Equilibria, v.373, p.84-88, 2014.

WEI, D.; HAN, S.; SHEN, X. Solid-Liquid phase equilibria of (n-octadecane with myristic, and palmitic acid) binary mixtures used as phase change materials (PCMs). J Chem. Thermodynamics, v.101, p.7-11, 2016.

WEDLICH, U.; GMEHLING, J.; A MODIFIED UNIFAC MODEL. 1. PREDICTION OF VLE, h^E , and γ^∞ Ind. Eng. Chem. Res 1987, 26, 1372-1381.

WU, B.; FU, W.; KONG, B.; HU, K.; ZHOU, C.; LEI, J. Preparation, and characterization of stearic acid/polyurethane composites as phase change material for thermal energy storage. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.132: 907-917, 2018

ZALBA, B.; MARÍN, J.M, CABEZA, L.F, MEHLING, H. Review on thermal energy Storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications , Applied Thermal Engineering v.23, 2003, p.251-283.

ZHOU, C.; ZHAO, Y.; TIAN, Y. Review on the thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in buildings Applications, Applied Energy, v.92, p. 593-605, 2012.

9. APÊNDICE – DADOS DE EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DOS SISTEMAS ESTUDADOS

Tabela 5: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema Eter difenílico (1) e bifenil (2).

Texp (K)	x1	x2	T calc (K)	% Desvio Relativo
342,1000	0,0000	1,0000	342,1000	0,00
338,6700	0,0500	0,9500	339,4416	0,23
332,8300	0,1500	0,8500	333,9212	0,33
327,1200	0,2499	0,7501	328,0658	0,29
315,1300	0,4000	0,6000	318,3092	1,01
302,5200	0,5500	0,4500	306,6791	1,37
285,6100	0,7050	0,2950	290,9669	1,88
292,9600	0,8500	0,1500	293,2820	0,11
298,1700	0,9500	0,0500	297,9077	0,09
300,1300	1,0000	0,0000	300,1300	0,00
SOMA				5,30
Desv. Rel. Médio				0,53

Figura 15: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema eter difenílico (1) e bifenil (2).

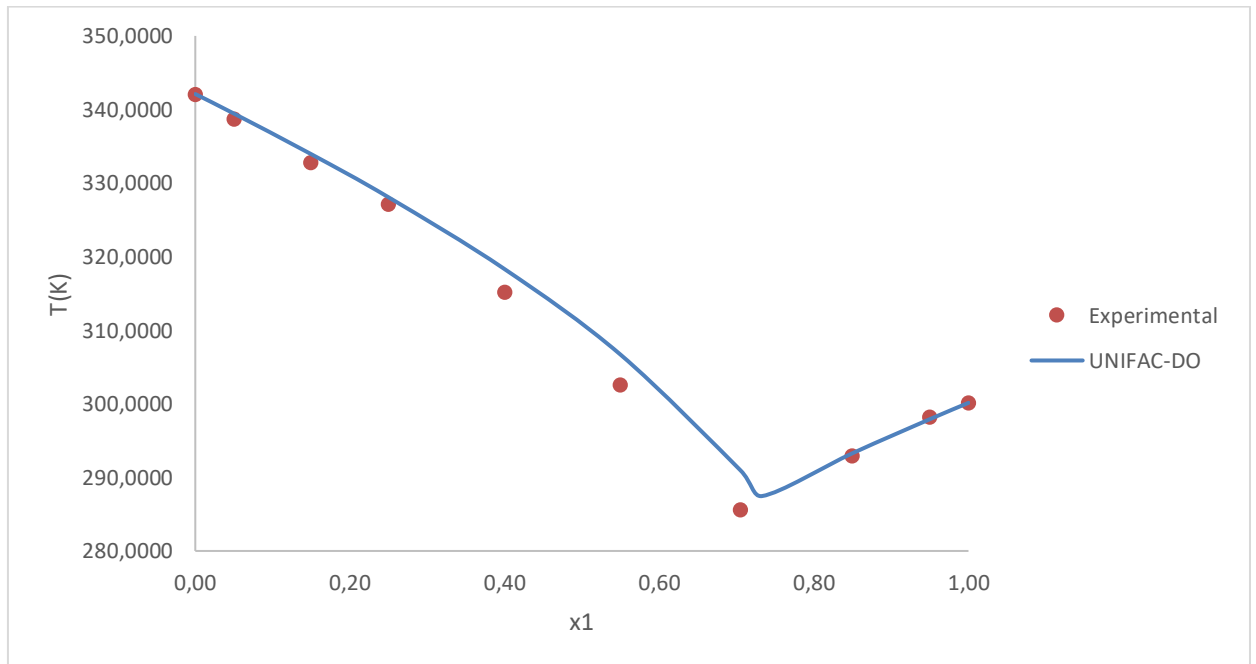


Tabela 6: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema 1 - tetradecanol (1) e ácido dodecanóico (2).

Temp (K)	x1	x2	T calc (K)	%Desvio Relativo
318,2900	0,0000	1,0000	318,290	0,00
314,9800	0,1031	0,8969	318,187	1,02
312,7000	0,2005	0,7995	315,225	0,81
309,2600	0,2990	0,7010	311,903	0,85
306,9500	0,4007	0,5993	308,045	0,36
303,7900	0,4996	0,5004	303,760	0,01
301,6100	0,5484	0,4516	302,183	0,19
299,5200	0,6018	0,3982	303,513	1,33
301,1200	0,6273	0,3727	304,115	0,99
301,4100	0,6499	0,3501	304,633	1,07
303,7700	0,6996	0,3004	305,726	0,64
306,4400	0,7990	0,2010	307,753	0,43
308,9900	0,9002	0,0998	309,648	0,21
311,3900	1,0000	0,0000	311,390	0,00
SOMA				7,92
Desv. Rel. Médio				0,57

Figura 16: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-tetradecanol (1) e ácido dodecanóico (2).

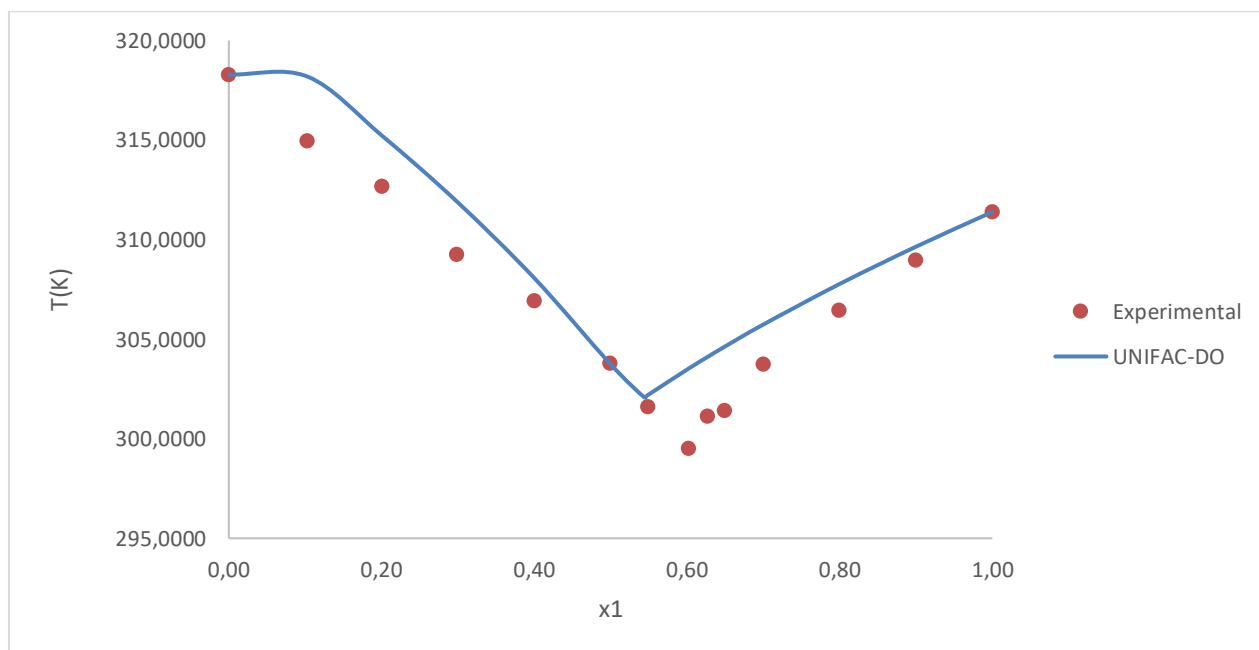


Tabela 7: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema 1- hexadecanol (1) e ácido tetradecanóico (2).

Texp (K)	x1	x2	T calc (K)	%Desvio Relativo
328,1300	0,0000	1,0000	328,1300	0,00
325,8800	0,0982	0,9018	326,5491	0,21
323,7600	0,1993	0,8007	324,0604	0,09
321,8000	0,3042	0,6958	321,1720	0,20
318,7800	0,3981	0,6019	318,2423	0,17
315,2000	0,5020	0,4980	314,4946	0,22
312,0600	0,5497	0,4503	313,7781	0,55
313,5600	0,6004	0,3996	314,9648	0,45
314,2100	0,6506	0,3494	316,0626	0,59
316,3200	0,7152	0,2848	317,3811	0,34
319,1900	0,7951	0,2049	318,8906	0,09
320,9100	0,8994	0,1006	320,6983	0,07
323,1700	1,0000	0,0000	322,3000	0,27
Soma				3,24
%Desv.Rel. Médio				0,25

Figura 17: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-hexadecanol (1) e ácido tetradecanóico (2).

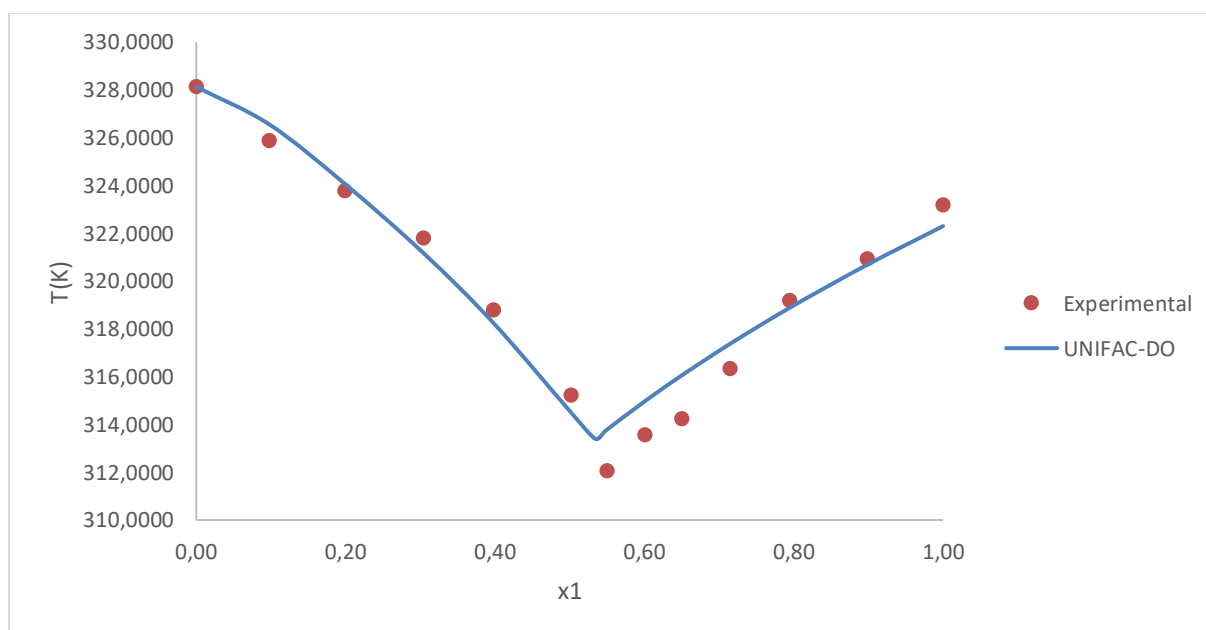


Tabela 8: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema 1 - octadecanol (1) e ácido hexadecanóico (2).

T _{exp} (K)	x ₁	x ₂	T _{calc} (K)	%Desvio Relativo
336,3400	0,0000	1,0000	336,3400	0,00
334,0900	0,0965	0,9035	334,7278	0,19
332,3600	0,1981	0,8019	332,6916	0,10
330,3900	0,3010	0,6990	330,3680	0,01
327,6300	0,3992	0,6008	327,8265	0,06
325,2900	0,4506	0,5494	326,3349	0,32
322,8000	0,4999	0,5001	324,7758	0,61
322,1500	0,5534	0,4466	323,9038	0,54
323,6400	0,5978	0,4022	324,8898	0,39
326,0000	0,7010	0,2990	326,9676	0,30
327,8200	0,7993	0,2007	328,7266	0,28
329,9300	0,8990	0,1010	330,3374	0,12
330,6500	0,9508	0,0492	331,1153	0,14
331,8200	1,0000	0,0000	331,8200	0,00
Soma				3,06
%Desv. Rel. Médio				0,22

Figura 18: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-octadecanol (1) e ácido hexadecanóico (2).

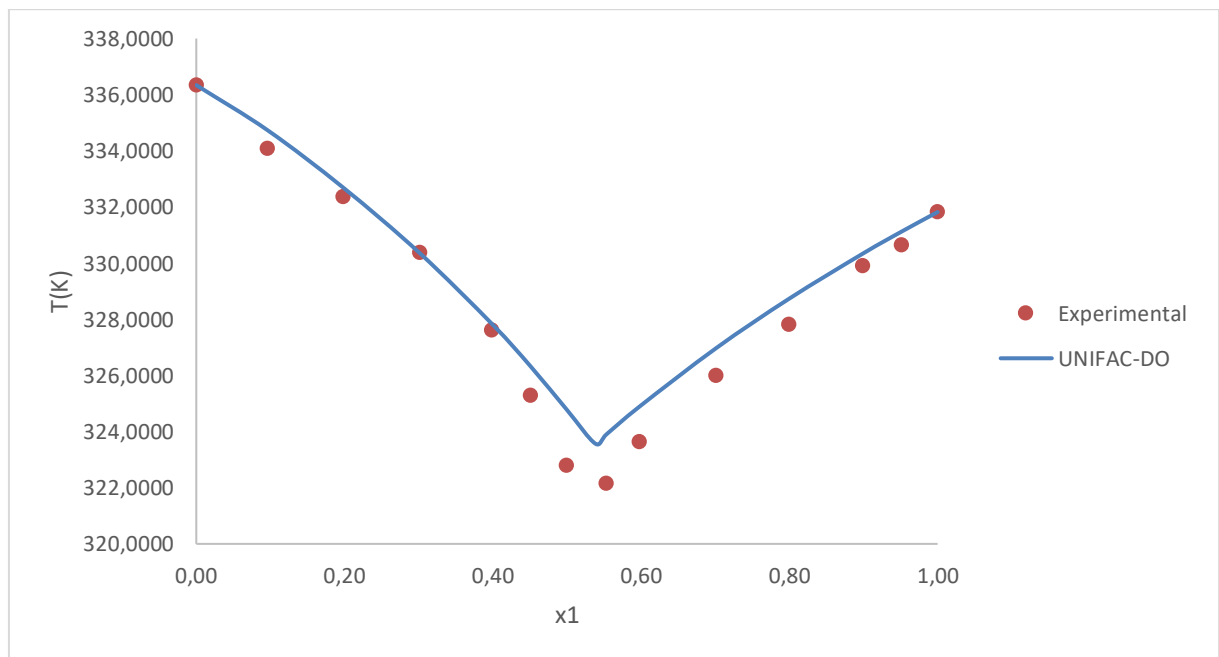


Tabela 9: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema N-octadecano (1) e álcool láurico (2).

Texp (K)	x1	x2	T calc (K)	%Desvio Relativo
300,9500	1,0000	0,0000	300,9500	0,00
300,3500	0,9512	0,0488	300,5222	0,06
299,8500	0,8980	0,1020	300,2419	0,13
298,8500	0,7984	0,2016	299,8572	0,34
298,3000	0,7015	0,2985	299,4882	0,40
297,8500	0,6019	0,3981	299,0180	0,39
297,4500	0,5513	0,4487	298,7163	0,43
296,9500	0,5008	0,4992	298,3543	0,47
296,6000	0,4728	0,5272	298,1206	0,51
295,5500	0,4138	0,5862	297,5289	0,67
294,8500	0,3744	0,6256	297,0381	0,74
293,8000	0,3142	0,6858	296,0837	0,78
293,0500	0,2890	0,7110	295,5876	0,87
293,1500	0,2090	0,7910	293,6887	0,18
293,8500	0,1724	0,8276	294,2359	0,13
295,5500	0,0841	0,9159	295,6514	0,03
297,1500	0,0000	1,0000	297,1500	0,00
Soma				6,13
%Desv.Rel.Médio				0,36

Figura 19: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema N-octadecano (1) e álcool láurico (2).

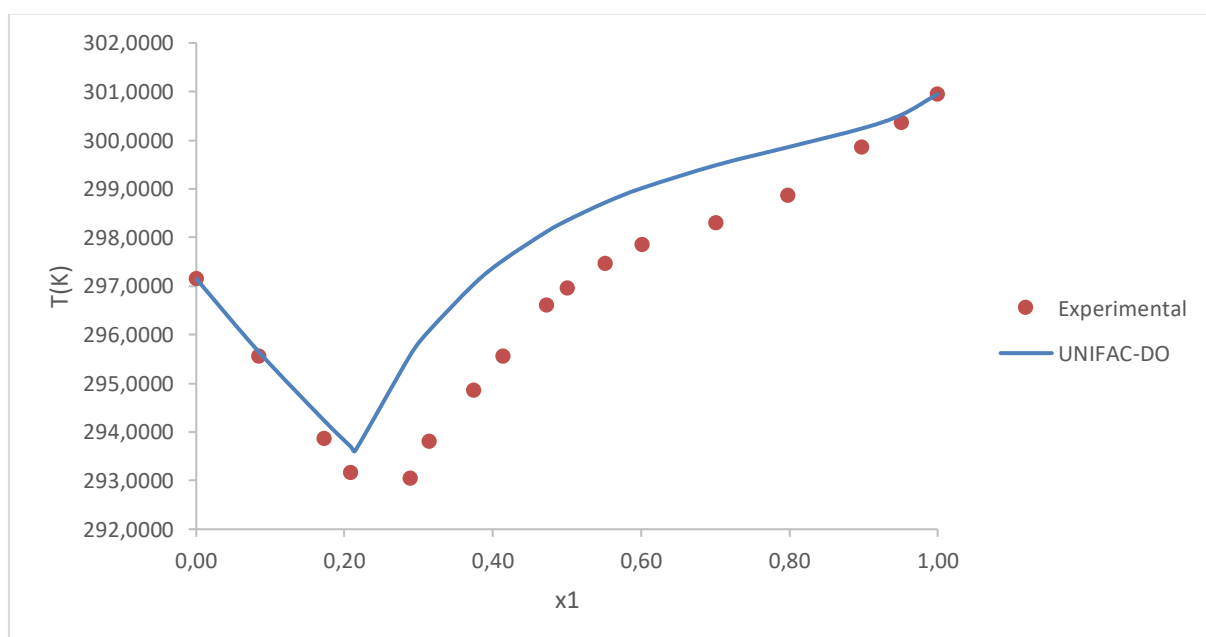


Tabela 10: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema N-octadecano (1) e ácido cáprico (2).

Texp (K)	x1	x2	T calc (K)	%Desvio Relativo
300,9500	1,0000	0,0000	300,9500	0,00
300,3000	0,9466	0,0534	300,3418	0,01
299,8000	0,9008	0,0992	299,8786	0,03
298,9000	0,8226	0,1774	299,1757	0,09
298,1000	0,7520	0,2480	298,6013	0,17
297,5500	0,7006	0,2994	298,2007	0,22
296,8500	0,6242	0,3758	297,6055	0,25
296,4000	0,5708	0,4292	297,1711	0,26
295,5500	0,4849	0,5151	296,3939	0,29
295,8000	0,3668	0,6332	296,1576	0,12
297,3500	0,2867	0,7133	297,7045	0,12
298,6000	0,2294	0,7706	298,8436	0,08
300,6000	0,1399	0,8601	300,7469	0,05
302,3500	0,0622	0,9378	302,5915	0,08
304,2500	0,0000	1,0000	304,2500	0,00
Soma				1,77
%Desv.Rel.Médio				0,12

Figura 20: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema N-octadecano (1) e ácido cáprico (2).

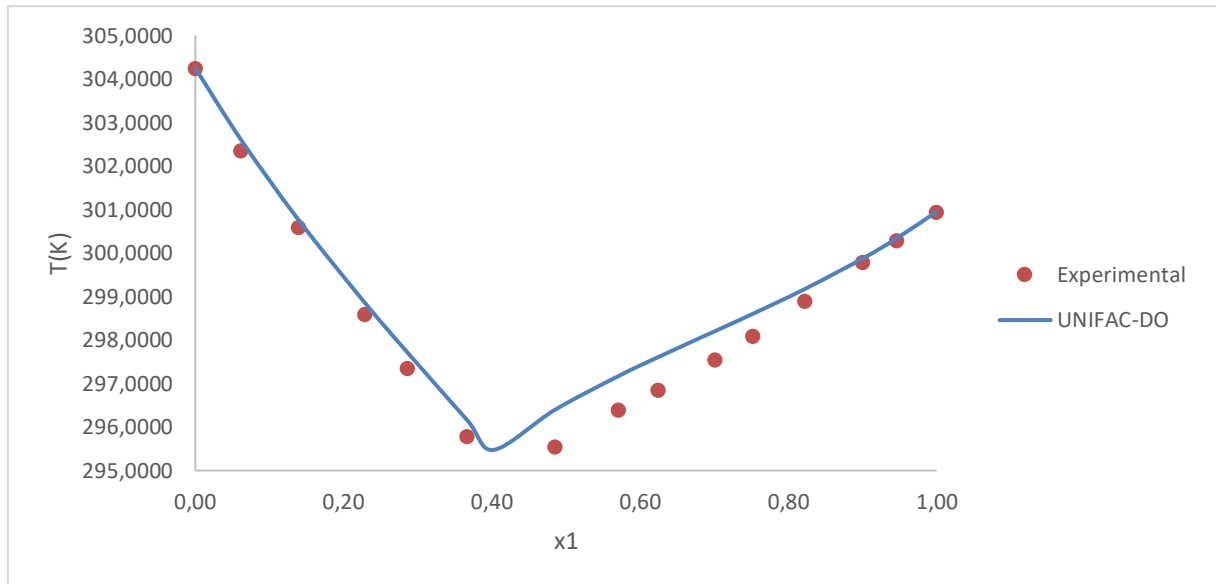


Tabela 11: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema N-octadecano (1) e ácido láurico (2).

Texp (K)	x1	x2	T calc (K)	%Desvio Relativo
300,9500	1,0000	0,0000	300,9500	0,00
300,3000	0,9440	0,0560	300,3146	0,00
299,4500	0,8698	0,1302	299,5866	0,05
298,6000	0,8002	0,1998	298,9759	0,13
300,8500	0,6216	0,3784	303,3227	0,82
302,7500	0,5728	0,4272	304,5326	0,59
303,7000	0,5310	0,4690	305,4724	0,58
304,5000	0,4985	0,5015	306,1595	0,54
307,2000	0,4173	0,5827	307,7702	0,19
309,0000	0,3478	0,6522	309,0874	0,03
310,3500	0,2688	0,7312	310,5755	0,07
311,7500	0,1945	0,8055	312,0080	0,08
313,5500	0,1180	0,8820	313,5522	0,00
314,8000	0,0553	0,9447	314,8933	0,03
316,1500	0,0000	1,0000	316,1500	0,00
Soma				3,12
%Desv.Rel.Médio				0,21

Figura 21: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema N-octadecano (1) e ácido láurico (2).

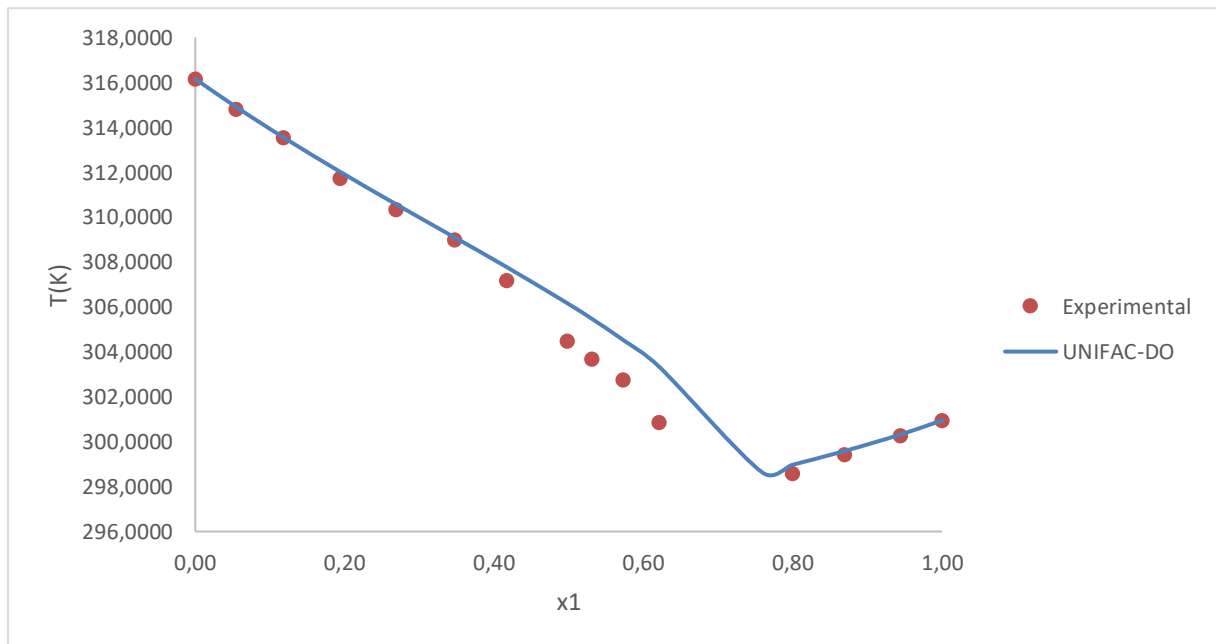


Tabela 12: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema N-octadecano (1) e ácido mirístico (2).

Texp (K)	x1	x2	T calc (K)	%Desvio Relativo
327,1500	0,0000	1,0000	327,1500	0,00
325,4500	0,0957	0,9043	325,3012	0,05
322,9500	0,1989	0,8011	323,4015	0,14
321,0500	0,2974	0,7026	321,6372	0,18
318,8500	0,3951	0,6049	319,8815	0,32
316,5500	0,5032	0,4968	317,8357	0,41
314,6500	0,5857	0,4143	316,0910	0,46
313,0500	0,6244	0,3756	315,1735	0,68
312,2500	0,6706	0,3294	313,9499	0,54
310,6500	0,7272	0,2728	312,1677	0,49
308,2500	0,7532	0,2468	311,1969	0,96
307,1500	0,7932	0,2068	309,4273	0,74
302,6500	0,8666	0,1335	304,6787	0,67
300,5500	0,9690	0,0310	300,5872	0,01
300,9500	1,0000	0,0000	300,9500	0,00
Soma				5,65
%Desv.Rel.Médio				0,38

Figura 22: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema N-octadecano (1) e ácido mirístico (2).

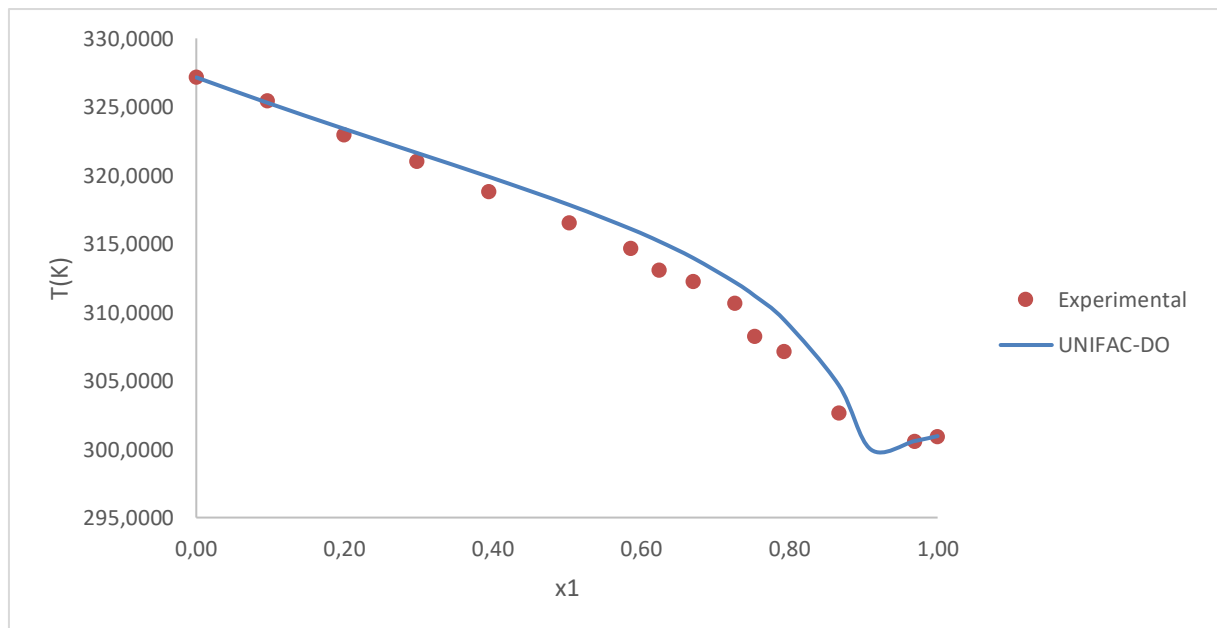


Tabela 13: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema N-octadecano (1) e ácido palmítico (2).

Temp (K)	x1	x2	T calc (K)	%Desvio Relativo
335,1500	0,0000	1,0000	335,1500	0,00
333,0500	0,1073	0,8927	333,2704	0,07
330,9500	0,2125	0,7875	331,4612	0,15
328,4500	0,3265	0,6735	329,4987	0,32
326,7500	0,4069	0,5931	328,0793	0,41
324,3500	0,5021	0,4979	326,3019	0,60
321,7500	0,5989	0,4011	324,2752	0,78
320,9500	0,6333	0,3667	323,4632	0,78
318,8500	0,6862	0,3138	322,0648	1,01
317,6500	0,7356	0,2644	320,5185	0,90
314,6500	0,7973	0,2027	318,0440	1,08
311,6500	0,8344	0,1656	316,0695	1,42
306,4500	0,9008	0,0992	310,6505	1,37
300,5500	0,9723	0,0277	300,6244	0,02
300,9500	1,0000	0,0000	300,9500	0,00
Soma				8,92
%Desv.Rel.Médio				0,59

Figura 23: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema N-octadecano (1) e ácido palmítico (2).

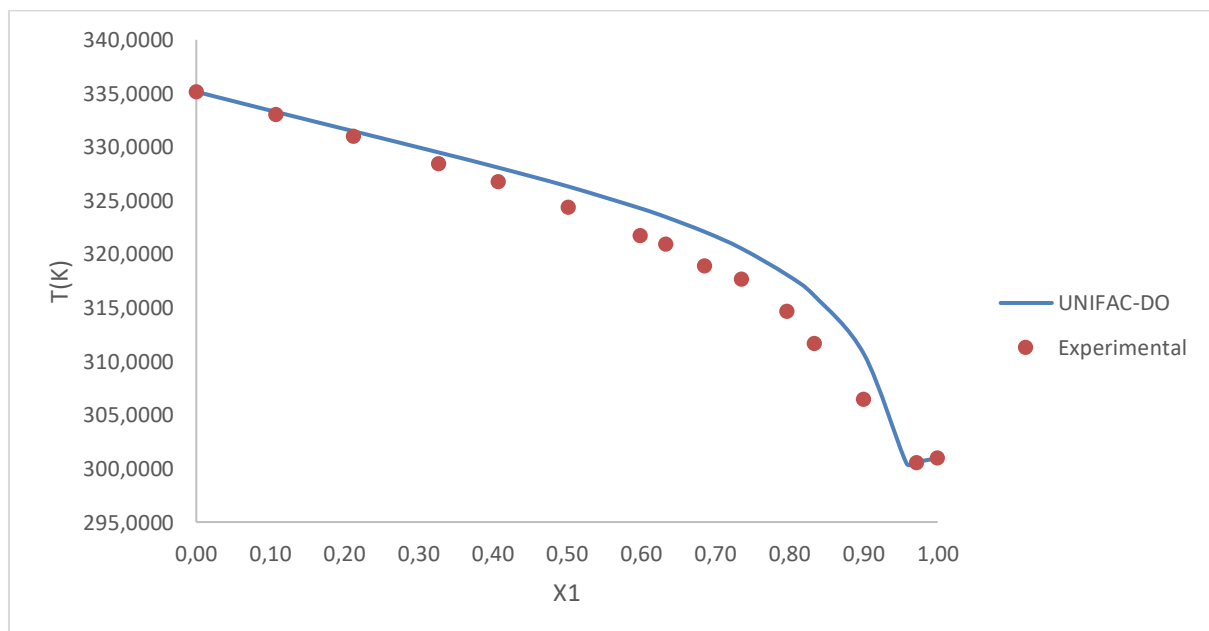


Tabela 14: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema N-decano (1) e laurato de etila (2).

Temp (K)	x1	x2	T calc (K)	%Desvio Relativo
272,9500	0,00000	1,00000	272,560	0,14
270,4300	0,11630	0,88370	269,699	0,27
268,0500	0,23130	0,76870	266,841	0,45
266,1900	0,31160	0,68840	264,822	0,51
264,5300	0,39670	0,60330	262,656	0,71
262,8400	0,46200	0,53800	260,967	0,71
262,5400	0,49370	0,50630	260,134	0,92
261,5500	0,59750	0,40250	257,312	1,62
259,7500	0,69990	0,30010	254,211	2,13
258,4600	0,79140	0,20860	250,685	3,01
257,5100	0,82050	0,17950	249,220	3,22
254,7100	0,84920	0,15080	247,467	2,84
247,1300	0,90130	0,09870	242,837	1,74
245,6300	0,91420	0,08580	242,148	1,42
243,8600	0,94530	0,05470	242,860	0,41
244,6300	1,00000	0,00000	244,390	0,10
Soma				20,20
%Desv.Rel.Médio				1,26

Figura 24: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema N-decano (1) e laurato de etila (2).

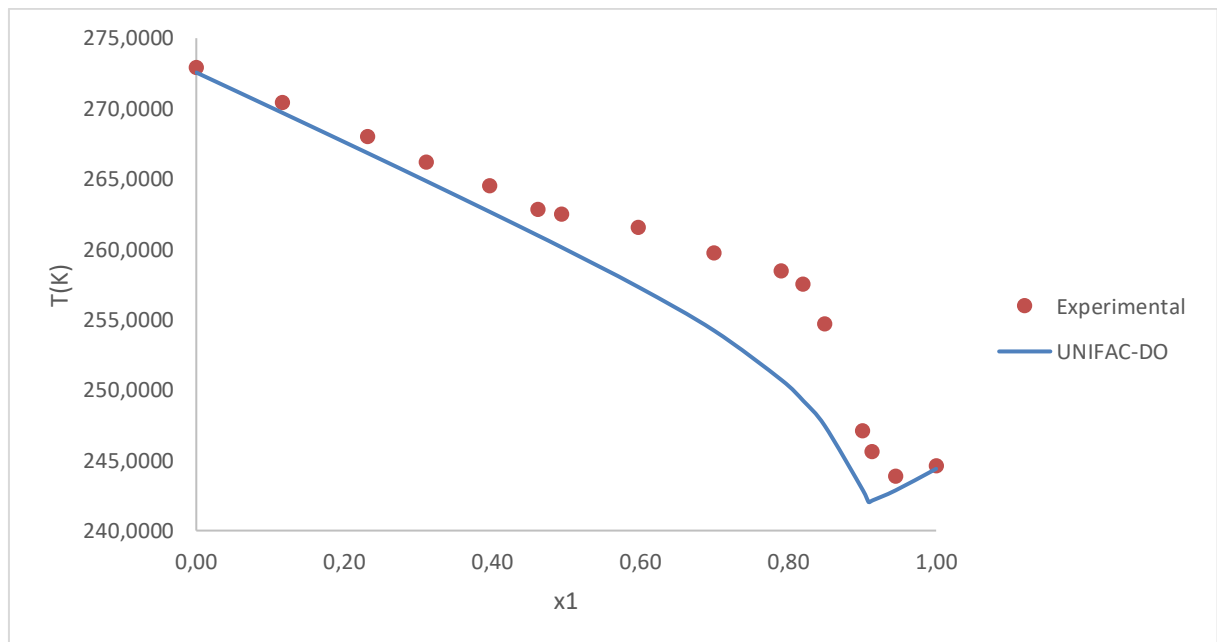


Tabela 15: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema N-decano (1) e palmitato de etila (2).

Texp (K)	x1	x2	T calc (K)	%Desvio Relativo
297,9300	0,00000	1,00000	297,9300	0,00
296,7000	0,11350	0,88650	295,6589	0,35
295,3500	0,26060	0,73940	292,4329	0,99
294,7400	0,33280	0,66720	290,7094	1,37
293,6600	0,37140	0,62860	289,7435	1,33
292,8500	0,39570	0,60430	289,1178	1,27
287,8500	0,48750	0,51250	286,6127	0,43
286,4200	0,55550	0,44450	284,5811	0,64
284,9500	0,60880	0,39120	282,8502	0,74
285,8200	0,64630	0,35370	281,5382	1,50
281,7500	0,70480	0,29520	279,2813	0,88
280,9600	0,75030	0,24970	277,2765	1,31
278,2500	0,80300	0,19700	274,5238	1,34
275,9900	0,84190	0,15810	272,0099	1,44
264,7000	0,94860	0,05140	258,8150	2,22
244,6300	1,00000	0,00000	244,6300	0,00
Soma				15,81
%Desv.Rel.Médio				0,99

Figura 25: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema N-decano (1) e palmitato de etila (2).

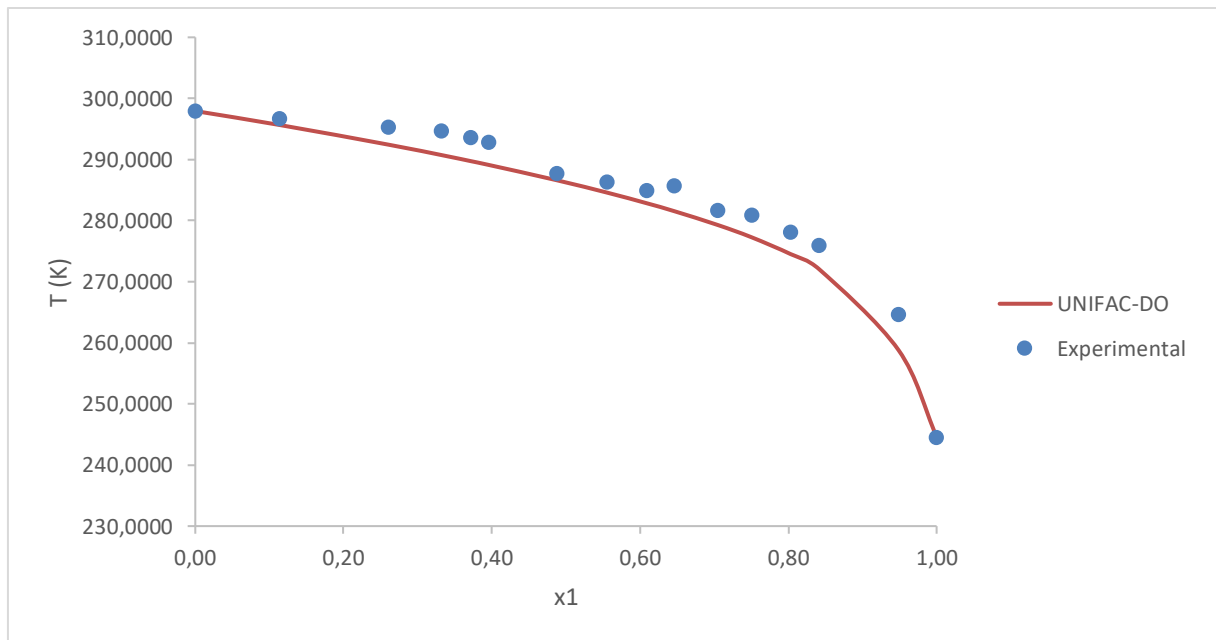


Tabela 16: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema laurato de etila (1) e dodecilciclohexano (2).

Texp (K)	X1	X2	T calc (K)	%Desvio Relativo
285,6100	0,00000	1,00000	296,6599	3,87
284,3500	0,10150	0,89850	284,0868	0,09
282,2000	0,23430	0,76570	282,3054	0,04
281,5600	0,25590	0,74410	282,0074	0,16
281,1300	0,27720	0,72280	281,7124	0,21
278,8400	0,39990	0,60010	279,9558	0,40
277,3900	0,49940	0,50060	278,3707	0,35
274,1100	0,60350	0,39650	276,3770	0,83
270,8300	0,69250	0,30750	274,1527	1,23
270,0200	0,72500	0,27500	273,1426	1,16
269,0900	0,75310	0,24690	272,1459	1,14
269,7000	0,79990	0,20010	270,1396	0,16
271,0500	0,88270	0,11730	270,7861	0,10
272,5600	1,00000	0,00000	272,5600	0,00
Soma				9,72
%Desv.Rel.Médio				0,69

Figura 26: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema laurato de etila (1) e dodecilciclohexano (2).

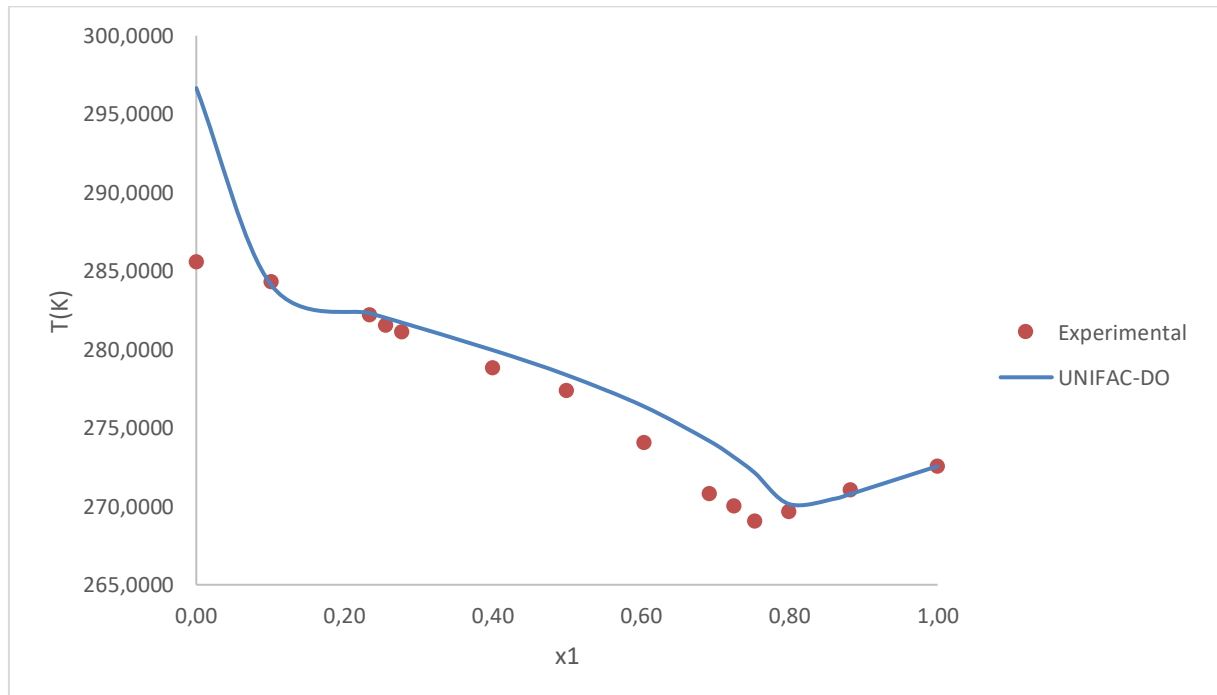
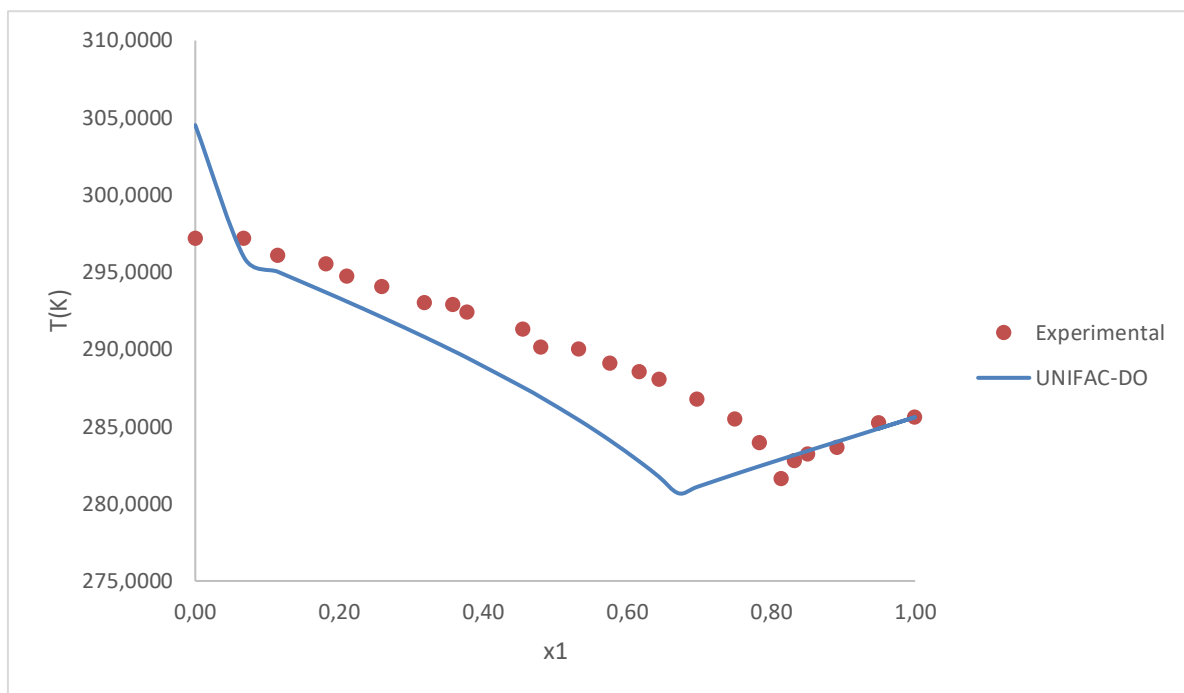
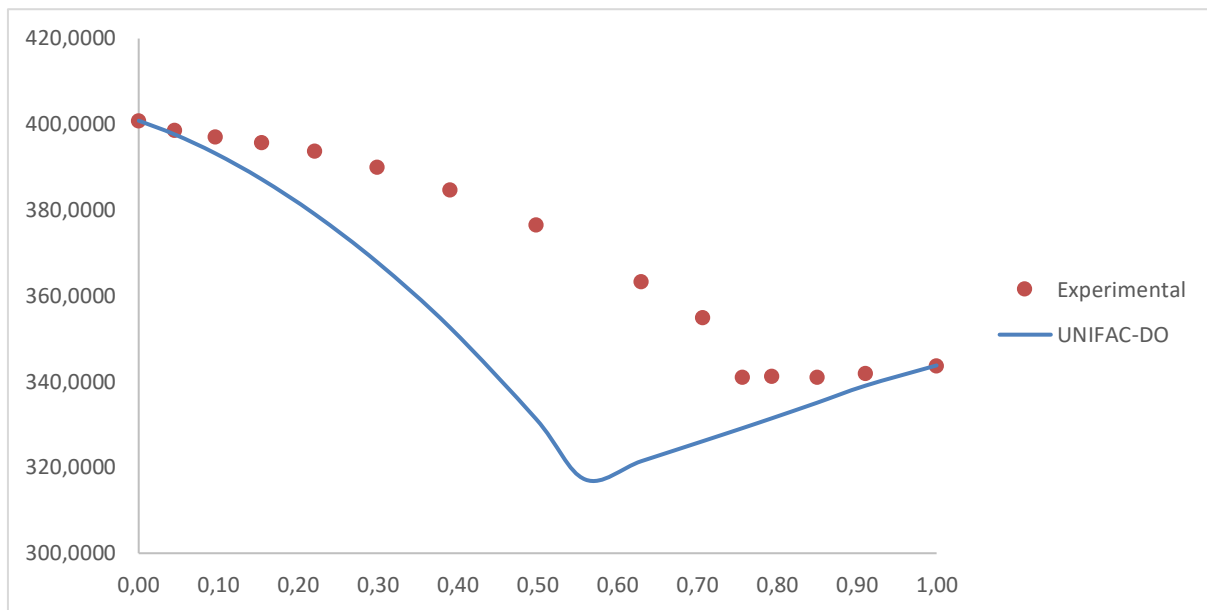


Tabela 17: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema dodecilciclohexano (1) e palmitato de etila (2).

Texp (K)	x1	x2	T calc (K)	%Desvio Relativo
297,2500	0,00000	1,00000	304,5205	2,45
297,2500	0,06800	0,93200	295,9380	0,44
296,1100	0,11470	0,88530	295,0246	0,37
295,5800	0,18230	0,81770	293,6751	0,64
294,7500	0,21050	0,78950	293,0996	0,56
294,0700	0,25980	0,74020	292,0712	0,68
293,0500	0,31850	0,68150	290,8002	0,77
292,9500	0,35780	0,64220	289,9137	1,04
292,4600	0,37800	0,62200	289,4448	1,03
291,3300	0,45520	0,54480	287,5489	1,30
290,2000	0,48040	0,51960	286,8867	1,14
290,0400	0,53320	0,46680	285,4099	1,60
289,1500	0,57610	0,42390	284,0999	1,75
288,6100	0,61700	0,38300	282,7332	2,04
288,0900	0,64420	0,35580	281,7455	2,20
286,8100	0,69770	0,30230	281,0998	1,99
285,5000	0,75030	0,24970	281,9232	1,25
284,0100	0,78360	0,21640	282,4288	0,56
281,6700	0,81470	0,18530	282,8929	0,43
282,8400	0,83290	0,16710	283,1618	0,11
283,2700	0,85150	0,14850	283,4351	0,06
283,6500	0,89120	0,10880	284,0152	0,13
285,2800	0,9493	0,05070	284,8631	0,15
285,6100	1,00000	0,00000	285,6100	0,00
Soma				22,68
%Desv.Rel.Médio				0,99

Figura 27: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema dodeciloclohexano (1) e palmitato de etila (2).**Tabela 18:** Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema ácido esteárico (1) e benzamida (2).

Texp (K)	x1	x2	T calc (K)	%Desvio Relativo
400,8500	0,0000	1,0000	400,8500	0,00
398,6600	0,0450	0,9550	397,6554	0,25
397,2200	0,0960	0,9040	393,2253	1,01
395,7500	0,1540	0,8460	387,2005	2,16
393,8400	0,2210	0,7790	379,0022	3,77
390,0900	0,2990	0,7010	367,8513	5,70
384,7600	0,3900	0,6100	352,6541	8,34
376,6900	0,4980	0,5020	331,2951	12,05
363,3500	0,6300	0,3700	321,4671	11,53
355,1100	0,7070	0,2930	326,1253	8,16
341,0300	0,7570	0,2430	329,1897	3,47
341,2500	0,7930	0,2070	331,4351	2,88
341,1100	0,8500	0,1500	335,0796	1,77
341,9800	0,9110	0,0890	339,0789	0,85
343,7900	1,0000	0,0000	343,7900	0,00
Soma				61,94
%Desv.Rel.Médio				4,13

Figura 28: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido esteárico (1) e benzamida (2).**Tabela 19:** Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema ácido esteárico (1) e ácido adípico (2).

Temp (K)	x_1	x_2	T calc (K)	%Desvio Relativo
423,3200	0,0000	1,0000	423,3200	0,00
424,2400	0,0540	0,9460	421,4996	0,65
422,8800	0,1140	0,8860	420,2145	0,63
422,5000	0,1800	0,8200	419,3393	0,75
422,2300	0,2550	0,7450	418,6902	0,84
421,5800	0,3990	0,6010	417,5076	0,97
421,4000	0,4350	0,5650	417,0808	1,02
420,0700	0,5430	0,4570	415,0892	1,19
415,1500	0,6730	0,3270	410,2280	1,19
405,0100	0,8220	0,1780	397,3179	1,90
399,8400	0,8550	0,1450	392,2354	1,90
385,7500	0,8890	0,1110	385,3288	0,11
342,0000	1,0000	0,0000	342,00000	0,00
Soma				11,14
%Desv.Rel.Médio				0,86

Figura 29: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido esteárico (1) e ácido adípico (2).

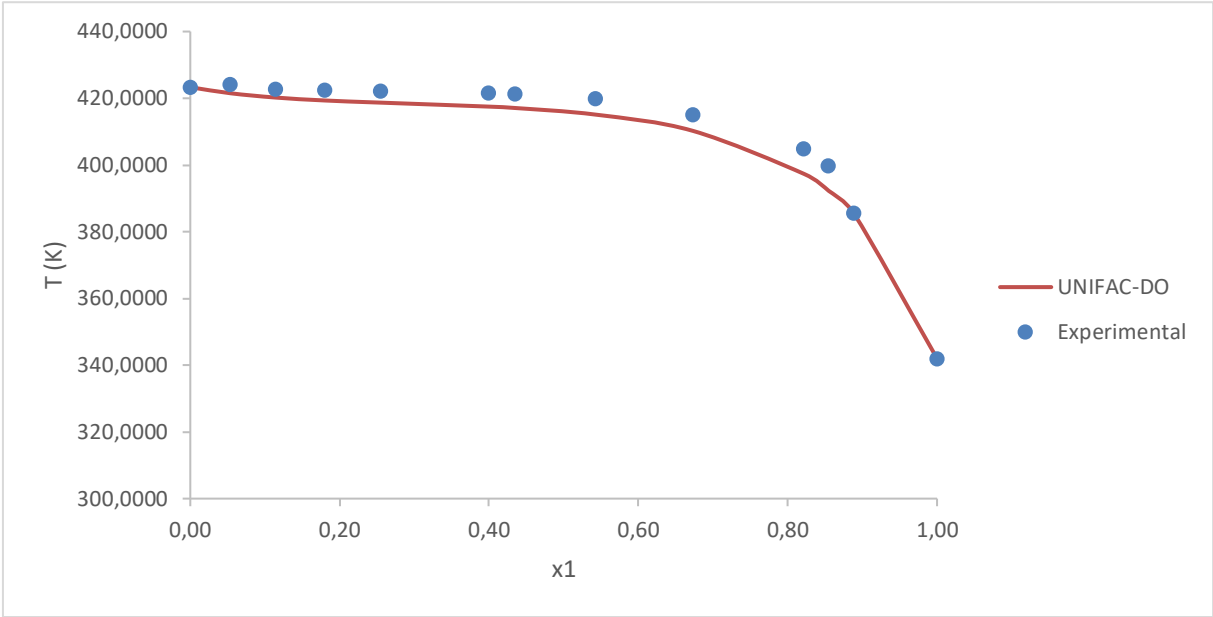


Tabela 20: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema ácido esteárico (1) e ácido subárico (2).

Texp (K)	x1	x2	T calc (K)	%Desvio Relativo
413,7800	0,0000	1,0000	413,7800	0,00
413,0300	0,0640	0,9360	411,6316	0,34
410,7900	0,1330	0,8670	409,7757	0,25
409,0000	0,2080	0,7920	408,0948	0,22
406,5700	0,2900	0,7100	406,4466	0,03
406,4600	0,3800	0,6200	404,6243	0,45
404,4200	0,4790	0,5210	402,2838	0,53
400,0700	0,5880	0,4120	398,7765	0,32
392,8800	0,7100	0,2900	392,5377	0,09
368,7400	0,8460	0,1540	378,8830	2,75
355,9600	0,8760	0,1240	373,7788	5,01
345,3300	0,9060	0,0940	367,1097	6,31
342,0000	1,0000	0,0000	342,0000	0,00
Soma				16,29
%Desv.Rel.Médio				1,25

Figura 30: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido esteárico (1) e ácido subárico (2).

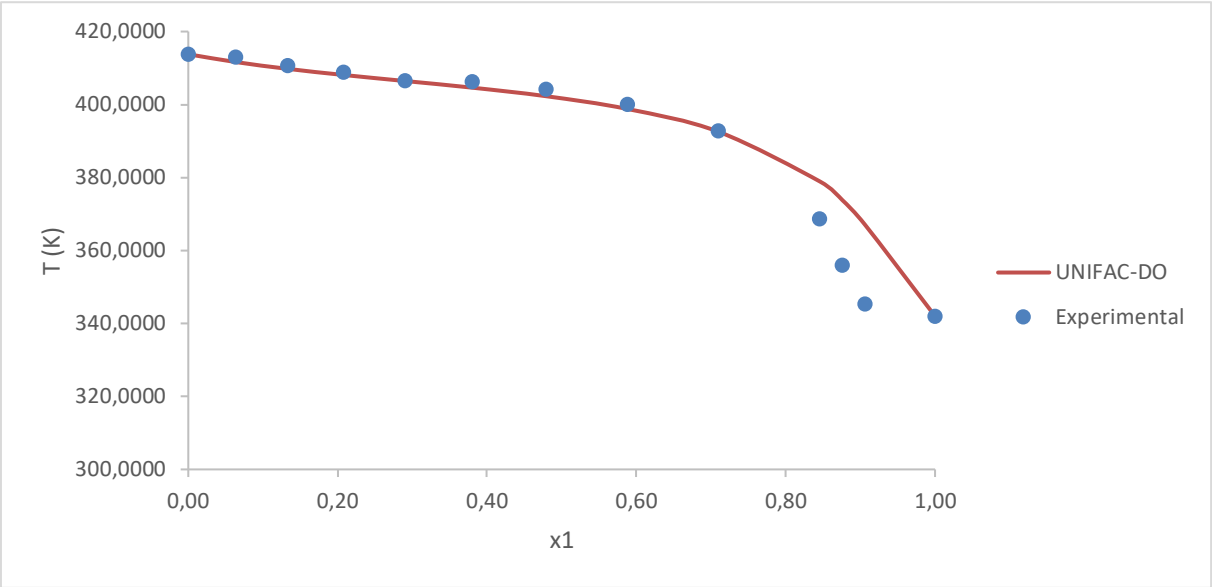


Tabela 21: Dados experimentais e calculados pelo modelo para o sistema ácido esteárico (1) e ácido sebáico (2).

Texp (K)	x1	x2	T calc (K)	%Desvio Relativo
404,9000	0,0000	1,0000	404,9000	0,00
403,3900	0,0073	0,9927	404,6781	0,32
402,2600	0,1510	0,8490	400,8087	0,36
400,3800	0,2340	0,7660	398,8389	0,38
398,2700	0,3220	0,6780	396,7931	0,37
395,6200	0,4160	0,5840	394,4855	0,29
392,6300	0,5160	0,4840	391,6405	0,25
388,7800	0,6240	0,3760	387,6614	0,29
366,3600	0,7400	0,2600	381,3093	4,08
354,2500	0,8650	0,1350	368,6702	4,07
349,3500	0,8910	0,1090	364,3199	4,29
344,4900	0,9180	0,0820	358,4637	4,06
342,0000	1,0000	0,0000	342,0000	0,00
			Soma	18,75
			%Desv.Rel.Médio	1,25

Figura 31: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido esteárico (1) e ácido sebácico (2).

